Journal für praktische Chemie

N. F. Band 139, Heft 7—9 **24. Februar 1934**

Beiträge zur Kenntnis des Guanazols

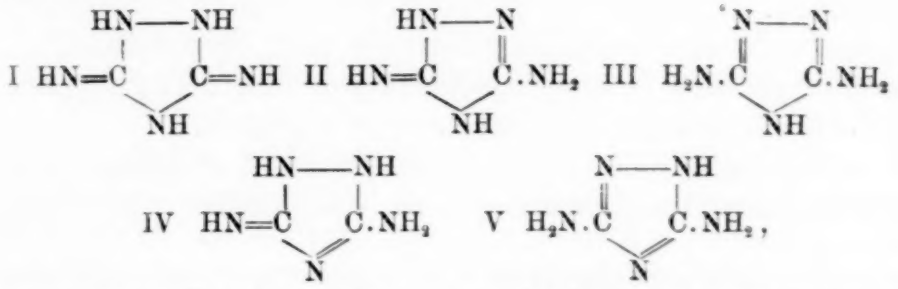
Von **R. Stollé** und **W. Dietrich**[1])

(Eingegangen am 16. November 1933)

Während die Einwirkung von salpetriger Säure auf C-monamino-1,2,4-triazole vor längerer Zeit eingehend von J. Thiele und W. Manchot[2]) untersucht worden ist, sind bislang Nitrosoabkömmlinge, bzw. Diazoniumverbindungen bei den Diamino-1,2,4-triazolen noch nicht näher erforscht.

R. Stollé stellte bei Gelegenheit der Untersuchung des von ihm und E. Gärtner[3]) aus Thiosemicarbazid und Bleioxyd hergestellten, dadurch bequem zugänglichen Amino-4-guanazol (Guanazin)[4]) fest, daß dieses bei der Einwirkung von salpetriger Säure in stark saurer Lösung eine kuppelnde Diazoniumverbindung lieferte, und weiter, daß Guanazol, in stark saurer Lösung diazotiert, mit Phenolen und Aminen kuppelt.

Für das Guanazol kommen nun folgende Formeln in Betracht:



die wohl in Folge der Wanderungsfähigkeit der Wasserstoffatome desmotrope Formen[5]) darstellen, so daß eine Entscheidung

[1]) Inaug.-Diss. Heidelberg 1927.

[2]) Ann. Chem. **303**, 33 (1898).

[3]) Inaug.-Diss. Heidelberg 1924.

[4]) Zuerst dargestellt von G. Pellizzari aus Bromcyan und Hydrazin oder Diaminoguanidin. Gazz. chim. Ital. **35** (1) 300 (1901); **37** (2) 321 (1907).

[5]) Vgl. dazu Memorie Della R. Accademia Nazionale Dei Lincei **1924**, 728.

beim Guanazol selbst nicht, wohl vielleicht bis zu einem gewissen Grade bei seinen Alkyl- oder Arylderivaten[1]) getroffen werden kann.

Die Lösungsmittel (saure oder alkalische Reaktion), vielleicht auch die Temperatur, dürften für die Verschiebung des Wasserstoffatoms im Guanazol Bedeutung haben. Für die Abkömmlinge kommen natürlich auch desmotrope Formeln in Betracht; der Einfachheit halber wird bei Namengebung Formel III zugrunde gelegt.

Die Art der Einwirkung von salpetriger Säure auf Guanazol ist wesentlich von den Bedingungen abhängig. R. Stollé und K. Krauch[2]) haben in verdünnt essigsaurer Lösung ein Nitrosoderivat erhalten, dessen Formel dahin abgeändert werden muß, daß die Nitrosogruppe an der am Kohlenstoffatom haftenden Aminogruppe steht[3]), wofür auch alle Erfahrungen, die bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Aminothiazole[4]), Aminotriazole[5]) und Aminotetrazole[6]) gemacht wurden, sprechen. Diese Stellung wird durch die Reduzierbarkeit der Nitrosoverbindung zu Amino-3-hydrazino-5-triazol-1,2,4 bewiesen.

Die Nitrosoderivate des Guanazols erleiden mehr oder weniger vollständig durch konz. Salzsäure Umlagerung zu gelben Diazoniumlösungen, die mit Phenolen und Aminen kuppeln.

Unmittelbare Diazotierung des Guanazols erfolgt beim Übergießen eines Gemisches von Guanazol und Natriumnitrit mit konz. Salzsäure. Unter etwa den gleichen Bedingungen lassen sich auch Guanazo-guanazol[7]) und Pyroguanazol[8]) in kupplungsfähige Diazoniumverbindungen überführen[9]), müssen also mindestens je eine Aminogruppe enthalten.

Die bei der Diazotierung von Guanazol erhaltene, gelbe Triazoldiazoniumchloridlösung, die ein Gemisch von Amino-

---

[1]) Acree, Chem. Zentralbl. **1908** I, 962.

[2]) Dies. Journ. [2] **88**, 311 (1913).

[3]) Von der Anführung der desmotropen Formeln soll abgesehen werden.

[4]) Ann. Chem. **259**, 281 (1890); **261**, 8 (1891).

[5]) Ann. Chem. **343**, 2 (1905).

[6]) Ber. **58**, 2100 (1925); dies. Journ. [2] **134**, 282 (1932).

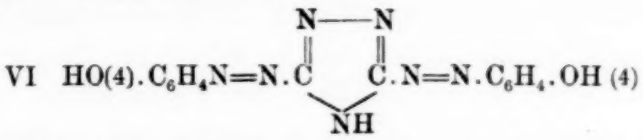
[7]) Gazz. chim. Ital. **31**, [1] 488 (1901).

[8]) Ber. **44**, 2713 (1911); **45**, 2731 (1912).

[9]) Nach Versuchen von R. Stollé.

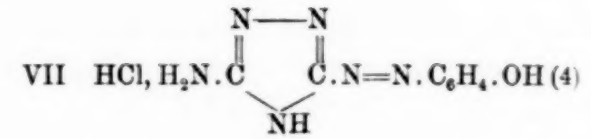
3-triazol-1,2,4-diazoniumchlorid-5 und Triazol-1,2,4-bis-diazoniumchlorid-3,5 darstellt, ist noch bei Zimmertemperatur ziemlich beständig. Die stark saure Lösung kuppelt augenblicklich mit wäßriger Phenollösung.

Der ausfallende Farbstoff bildet ein Gemisch von Di-[oxy-4-phenyl-1-azo]-3,5-triazol-1,2,4



VI $HO(4).C_6H_4N{=}N.C(=N)\text{—}C(=N).N{=}N.C_6H_4.OH\,(4)$ (NH)

und dem Chlorhydrat des Amino-3-[oxy-4-phenyl-1-azo]-5-triazols-1,2,4



VII $HCl, H_2N.C(=N)\text{—}C(=N).N{=}N.C_6H_4.OH\,(4)$ (NH)

Das letztere gibt mit Perchloronlösung eine tief rotviolette Färbung, die wohl auf Bildung einer Azoverbindung beruhen dürfte.

Di-[oxy-4-phenyl-1-azo]-3,5-triazol-1,2,4 läßt sich nicht umkrystallisieren, aber durch Acetylierung in gut krystallisierende Derivate, und zwar je nach der Dauer der Einwirkung in Di-[acetoxy-4-phenyl-1-azo]-3,5-triazol-1,2,4 und Di-[acetoxy-4-phenyl-1-azo]-3,5-acetyl-4-triazol-1,2,4 überführen. Die aus Guanazol hergestellte Triazoldiazoniumchloridlösung spaltet in der Siedehitze Stickstoff ab und geht in Dichlor-3,5-triazol-1,2,4 und Amino-3-chlor-5-triazol über.

Für das bei der Reduktion von Mononitrosoguanazol entstehende Amino-3-hydrazino-5-triazol-1,2,4-bis-chlorhydrat ist das Vorhandensein sowohl eines Hydrazino- wie eines Aminorestes durch die Untersuchung der Einwirkungsprodukte von salpetriger Säure erwiesen. Bei Umsetzung von Amino-3-hydrazino-5-triazol-1,2,4-bis-chlorhydrat mit Natriumnitrit wird, neben einer Lösung von Azido-5-triazol-1,2,4-diazoniumchlorid-3, in fester Form das explosive, ockerfarbige Azido-5-nitrosamino-3-triazol-1,2,4 erhalten.

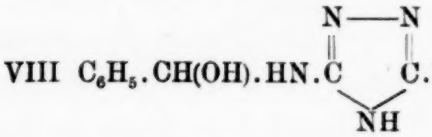
Letztere Verbindung wird durch konz. Säuren vollständig zu einer Lösung des Diazoniumchlorids umgelagert. Bei der Reduktion von Azido-5-nitrosamino-3-triazol-1,2,4 in saurer

Lösung entsteht im wesentlichen Amino-3-hydrazino-5-triazol-1,2,4.

Die bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Amino-3-hydrazino-5-triazol-1,2,4-bis-chlorhydrat in saurer Lösung ausschließlich gebildete Azido-triazol-diazonium-chloridlösung kuppelt mit β-Naphthol zu Azido-5-[oxy-2-naphthyl-1-azo]-3-triazol-1,2,4 mit Dimethylanilin zu Azido-5-[dimethylamido-4-phenyl-1-azo]-3-triazol-1,2,4.

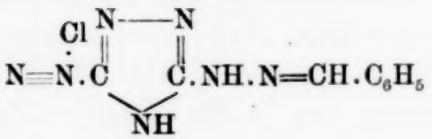
Diese Farbstoffe werden bei der Behandlung mit Zinkstaub und verdünnter Salzsäure entfärbt, wohl unter Bildung der entsprechenden Hydrazoverbindungen, da beim Stehen an der Luft wieder Färbung eintritt.

Mit Benzaldehyd liefert Amino-3-hydrazino-5-triazol-1,2,4 nicht eine normale Benzalverbindung, sondern Benzaldehyd-amino-3-benzalhydrazino-5-triazol-1,2,4



VIII

Diese Verbindung ist im Gegensatz zu den schon länger bekannten Anlagerungsverbindungen von Benzaldehyd an aromatische Amine[1]) sehr beständig und läßt sich unzersetzt aus Alkohol umkrystallisieren. Bei längerem Erhitzen im Vakuum spaltet sie Wasser ab und geht in Benzalamino-3-benzalhydrazino-5-triazol-1,2,4 über. In dieser Verbindung haftet, wie zu erwarten, von den beiden Benzylidenresten der an der Hydrazinogruppe stehende verhältnismäßig fest. Der bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf die salzsaure Lösung der Bis-benzalverbindung entstehenden Diazoniumchloridlösung ist wohl unter Abspaltung nur eines Benzalrestes die Formel

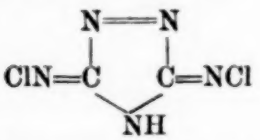


zuzuschreiben, da bei Kupplung mit alkalischer β-Naphtholllösung eine andere Farbtönung auftritt, wie sie eine Azido-5-triazol-1,2,4-diazoniumchloridlösung liefert.

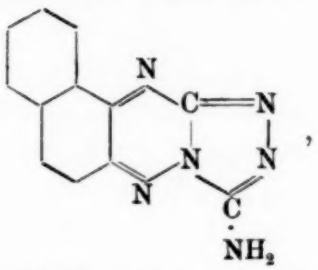
[1]) Ann. Chem. **227**, 358 (1858); Ber. **20**, 1615 (1887).

Guanazol liefert bei der Acetylierung und Benzoylierung Di-[acetylamino]-3,5-triazol-1,2,4 und Di[benzoylamin]-3,5-triazol-1,2,4.

Perchloron wirkt auf Guanazol unter bestimmten Bedingungen unter Bildung einer bei schnellem Erhitzen explodierenden, gelbgefärbten Verbindung ein, die zunächst auf Grund ihrer Eigenschaften als Di-[chlorimino]-3,5-dihydro-3,5-triazol-1,2,4

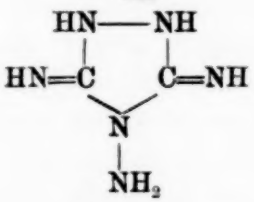
IX 

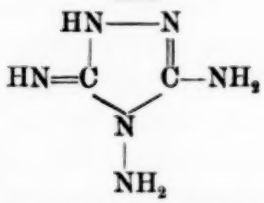
angesprochen werden soll. Umsatz mit β-Naphthylamin führt zu einem Farbstoff, der wohl einen Körper der Formel

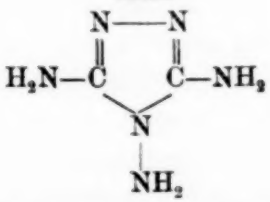
X  ,

für die die Diazotierbarkeit spricht, darstellt.

Für das Aminoguanazol kommen 3 Formeln in Betracht:

XI 

XII 

XIII 

Bei der von R. Stollé und E. Gärtner[1]) neu in saurer Lösung dargestellten Monobenzalverbindung hat Kondensation wohl mit der am Stickstoff stehenden Aminogruppe stattgefunden. Für Formel XII oder XIII, das Vorhandensein mindestens einer Aminogruppe, spricht die Diazotierbarkeit der Benzalverbindung. Als Nebenprodukt bei der Kondensation wurde die schon von G. Pellizzari und A. Repetto dargestellte Dibenzalverbindung[2]) erhalten, der diese Forscher eine

[1]) Inaug.-Diss. Heidelberg 1924.
[2]) Chem. Zentralbl. 1908, I, 48.

uns sehr wenig wahrscheinlich erscheinende Formel geben. Es könnte auch Kondensation des zweiten Benzaldehydmoleküls mit den beiden Iminogruppen oder mit einer Aminogruppe stattgefunden haben, was wohl zunächst nicht zu entscheiden ist.

Versuchsteil

Mononitrosoguanazol (Amino-3-nitrosamino-5-triazol-1,2,4)

ist von R. Stollé und K. Krauch[1]) durch Einwirkung von verdünnter Essigsäure und Natriumnitrit auf eine wäßrige Lösung von Guanazol zuerst dargestellt worden, es läßt sich auch mit Amylnitrit in fast quantitativer Ausbeute und größerer Reinheit gewinnen.

Eine alkoholische Lösung von 2 g (20 MM) Guanazol wurde mit 2,4 g (20 MM) Amylnitrit versetzt. Aus der sich zunächst goldgelb färbenden Lösung schied sich nach und nach Nitrosoguanazol in amorpher Form ab. Das gut mit Alkohol gewaschene kanariengelbe Pulver verpufft, im Schmelzpunktsröhrchen schnell erhitzt, bei etwa 172°.

0,0835 g Subst.: 49,2 ccm N (21°, 750 mm).

$C_2H_4ON_6$ Ber. N 65,62 Gef. N 65,85

Löst sich nicht in Wasser und Äther, kaum in Alkohol, dagegen in Alkalien und Sodalösung und spaltet schon beim Erwärmen mit verdünnter Essigsäure salpetrige Säure ab. Nitrosoguanazol wird durch konz. Salzsäure nach und nach zu Amino-3-triazol-1,2,4-diazoniumchlorid-5 umgelagert, so daß beim Zugeben der gelben Lösung zu alkalischer β-Naphtholllösung Kupplung unter Rotfärbung eintritt.

Dinitrosoguanazol. (Dinitrosamino-3,5-triazol-1,2,4)

5 g (50 MM) Guanazol wurden mit 28,5 ccm 7fach normaler alkoholischer Salzsäure (200 MM) und soviel Alkohol versetzt, bis daß das gebildete Chlorhydrat in Lösung gegangen war. Nach Zusatz von 11,7 g (100 MM) Amylnitrit zu der gekühlten Lösung schied sich unter schwacher Gasentwicklung Dinitrosoguanazol als orangeroter, amorpher Niederschlag ab. Ausbeute 6,5 g. Dinitrosoguanazol läßt sich auch aus einer

[1]) A. a. O.

eisgekühlten Lösung von Guanazol in verdünnter Salzsäure mit Natriumnitrit gewinnen. Die Verbindung verpufft, im Capillarröhrchen schnell erhitzt, bei etwa 187°.

0,1046 g Subst.: 59,1 ccm N (22°, 750 mm).

$C_2H_3O_2N_7$ Ber. N 62,42 Gef. N 62,99

Unlöslich in Wasser, Äther und den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. Der strenge Beweis, daß eine Dinitrosoverbindung der angegebenen Konstitution vorliegt, muß noch durch Reduktion zu Dihydrazino-3,5-triazol-1,2,4 erbracht werden. Beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure wird salpetrige Säure abgespalten.

Amino-3-hydrazino-5-triazol-1,2,4-bis-chlorhydrat

Der aus 10 g Guanazol dargestellte gut abgesaugte und mit Wasser gewaschene Dinitrosoabkömmling wurde in noch feuchtem Zustand mit einer Lösung von 56 g Zinnchlorür und 60 ccm konz. Salzsäure übergossen, wobei unter Gasentwicklung eine trübe, gelb bis gelbrot gefärbte Flüssigkeit entstand, die kurze Zeit auf 80° erhitzt, fast farblos und klar wurde. Die sich nach Einleiten von Chlorwasserstoff in das gekühlte Filtrat im Verlauf mehrerer Stunden abscheidenden weißen Krystalle wurden abgesaugt und aus Salzsäure umkrystallisiert. Die weißen glänzenden Blättchen schmelzen bei 217° unter lebhafter Gasentwicklung.

0,2300 g Subst.: 0,1068 g CO_2, 0,0905 g H_2O. — 0,1016 g Subst.: 40,6 ccm N (21°, 754 mm). — 0,2585 g Subst.: 0,3931 g AgCl.

$C_2H_8N_6Cl_2$	Ber. C 12,84	H 4,31	N 44,94	Cl 37,92
	Gef. „ 12,67	„ 4,39	„ 44,90	„ 37,63

Spielend in Wasser mit stark saurer Reaktion, nicht in Äther, kaum auch in der Hitze in Alkohol löslich.

Die Verbindung reduziert Fehlingsche Lösung, sowie ammoniakalische Silbernitratlösung sofort in der Kälte. Eine wäßrige Lösung wird durch Eisenchloridlösung sofort blauviolett gefärbt; die Farbe verschwindet nach einigem Stehen.

Benzaldehyd-amino-3-benzalhydrazino-5-triazol-1,2,4 (VIII)

Eine wäßrige Lösung von Amino-3-hydrazino-5-triazol-1,2,4-bis-chlorhydrat wurde mit überschüssigem Benzaldehyd

gut durchgeschüttelt. Das Filtrat wurde mit Sodalösung schwach alkalisch gemacht. Das gelblich gefärbte Kondensationsprodukt stellte, aus Alkohol umkrystallisiert, schwach gelblich gefärbte Nädelchen dar, die unter vorhergehendem Schrumpfen bei 232° schmelzen.

0,1471 g Subst.: 0,3362 g CO_2, 0,0682 g H_2O. — 0,1003 g Subst.: 23,8 ccm N (15°, 748 mm).

$C_{16}H_{16}ON_6$	Ber. C 62,31	H 5,23	N 27,27
	Gef. „ 62,35	„ 5,19	„ 27,21

Nicht in Wasser, ziemlich in warmem Äther (aus dem es beim Erkalten in schönen Nädelchen krystallisiert), leicht in heißem, weniger in kaltem Alkohol, in fein verteilter Form leicht in Alkalien löslich. Eine alkoholische Lösung gibt, mit alkoholischer Silbernitratlösung versetzt, einen kanariengelben Niederschlag.

Durch warme, verdünnte Salzsäure wird wohl der an der Aminogruppe stehende Benzaldehydrest abgespalten. Die so erhaltene Lösung liefert mit Natriumnitritlösung ein Nitrosoderivat von braunroter Farbe, auf Zusatz von etwas konz. Salzsäure eine Diazoniumchloridlösung, die mit alkalischer β-Naphthollösung eine rot- bis blauviolette Farblösung gibt, während Amino-3-hydrazino-5-triazol-1,2,4 unter den gleichen Bedingungen mit alkalischer β-Naphthollösung unter Rotfärbung kuppelt.

Benzal-amino-3-benzal-hydrazino-5-triazol-1,2,4

wurde aus dem vorstehend beschriebenen Benzaldehyd-amino-3-benzal-hydrazino-5-triazol-1,2,4 durch 2stündiges Erhitzen im Vakuumtrockenapparat auf 139° gewonnen.

Es ist von citronengelber Farbe, bedeutend schwerer löslich in heißem Alkohol und schmilzt wie ersteres unter vorhergehendem Schrumpfen bei 232°.

2,4941 g Benzaldehyd-amino-3-benzalhydrazino-5-triazol-1,2,4 (im Vakuumtrockenapparat auf 139° erhitzt) verloren 0,1553 g.

1 Mol. H_2O	Ber. 5,84	Gef. 6,23

0,1070 g Subst.: 28,2 ccm N (14°, 747 mm).

$C_{16}H_{14}N_6$	Ber. N 30,21	Gef. N 30,32

Nicht in Wasser, schwer in kaltem, leicht in warmem Alkohol und mäßig in warmem Äther löslich.

Azido-5-nitrosamino-3-triazol-1,2,4

Die eisgekühlte Lösung von 5,6 g Amino-3-hydrazino-5-triazol-1,2,4-bis-chlorhydrat in 60 ccm Wasser wurde mit einer wäßrigen Lösung von 4,2 g Natriumnitrit versetzt. Der sich nach und nach abscheidende ockerfarbige, voluminöse Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und stellte nach dem Trocknen ein ockerfarbiges amorphes Pulver dar, das schnell erhitzt bei etwa 134° im Capillarröhrchen detoniert und, auf dem Spatel erhitzt, unter Feuererscheinung verpufft.

0,0304 g Subst.: 20,0 ccm N (22°, 750 mm).

$C_2H_2ON_8$ N 72,73 Gef. N 73,16

Unlöslich in Wasser, Äther und den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. Bei Zugabe von etwas Natronlauge zur alkoholischen Aufschlämmung tritt, anscheinend unter teilweiser Zersetzung, Lösung ein. Zeigt nicht die Liebermannsche Nitrosoreaktion.

Beim Erwärmen mit Salzsäure wird etwas salpetrige Säure abgespalten. Die Umlagerung zu Azido-5-triazol-1,2,4-diazoniumchlorid-3 wird schon durch verdünnte Salzsäure bewirkt, wie auch das bei der Darstellung des Nitrosoderivates gewonnene Filtrat mit alkalischer β-Naphthollösung kuppelt.

Azido-5-[(oxy-2-naphthyl-1)-azo]-3-triazol-1,2,4

4,7 g (25 MM) Amino-3-hydrazino-5-triazol-1,2,4-bis-chlorhydrat wurden mit 3,5 g (50 MM) Natriumnitrit gut gemischt und mit 125 ccm doppeltnormaler Salzsäure übergossen. Zu der klaren, gelbgefärbten Diazoniumlösung wurde nach $^1/_4$ stündigem Stehen eine alkoholische Auflösung von 3,6 g (25 MM) β-Naphthol gegeben. Der orangefarbene Azofarbstoff wurde abgesaugt, getrocknet, zur Entfernung von β-Naphthol mit Äther gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 5,1 g.

Die orangefarbenen Nädelchen schmelzen unter vorhergehender Schrumpfung und Schwärzung bei 195° und verpuffen, auf dem Nickelspatel erhitzt, unter Aufblähen und Feuererscheinung.

0,1350 g Subst.: 0,2541 g CO_2, 0,0353 g H_2O. — 0,0464 g Subst.: 15,5 ccm N (18°, 754 mm).

$C_{12}H_8ON_8$	Ber. C 51,44	H 2,88	N 40,00
	Gef. „ 51,35	„ 2,93	„ 39,88

Nicht in Wasser, kaum in Äther, wenig in kaltem, mäßig in heißem Alkohol, in konz. Schwefelsäure mit violetter, in Alkalien und Alkalicarbonaten mit roter Farbe löslich.

Azido-5-[(dimethylamido-4-benzol-1)-azo]-3-triazol-1,2,4

4,7 g (25 MM) Amino-3-hydrazino-5-triazol-1,2,4-bis-chlorhydrat wurden mit 3,5 g (50 MM) Natriumnitrit gut gemischt und mit 125 ccm doppeltnormaler Salzsäure übergossen, dann eine Lösung von 3 g (25 MM) Dimethylanilin in 5 ccm konz. Salzsäure gegeben. Nach $^1/_2$ stündigem Stehen wurde unter guter Kühlung mit Natronlauge schwach alkalisch gemacht. Der Farbstoff wurde mehrmals in absolutem Alkohol gelöst und aus der alkoholischen Lösung mit Äther gefällt. Das so gewonnene ziemlich reine bordeauxrote Pulver verpufft, im Capillarröhrchen erhitzt, bei 185°.

0,1006 g Subst.: 43,9 ccm N (21°, 748 mm).

$C_{10}H_{11}N_9$	Ber. N 49,02	Gef. N 48,63

Kaum in Äther, leicht in Wasser und Alkohol mit rötlich brauner Farbe, nicht in Essigester und Benzol löslich. Beim Behandeln mit Zinkstaub und verdünnter Salzsäure tritt Entfärbung ein, zunächst wohl unter Bildung der Hydrazoverbindung, denn beim Stehen an der Luft kehrt die Farbe zurück.

Diazotierung von Guanazol

10 g Guanazol wurden mit 21 g Natriumnitrit gut gemischt, mit 200 ccm konz. Salzsäure übergossen, häufiger umgeschwenkt und nach etwa $^1/_2$ Stunde durch ein Glasfilter von dem gebildeten Kochsalz getrennt. Die gelbe Lösung enthält dann, wie aus nachstehend beschriebenen Verkochungs- und Kuppelungsversuchen hervorgeht, etwa 30% Amino-3-triazol-1,2,4-diazoniumchlorid-5 und etwa 60% Triazol-1,2,4-bis-diazoniumchlorid-3,5, daneben geringe Mengen Dichlor-3,5-triazol-1,2,4 und Chlor-3-amino-5-triazol-1,2,4-chlorhydrat, die durch Zersetzung der Diazoniumchloridlösung entstanden sind.

Dichlor-3,5-triazol-1,2,4

Eine aus 10 g Guanazol, 21 g Natriumnitrit und 200 ccm konz. Salzsäure dargestellte Diazoniumchloridlösung wurde so lange zum Sieden erhitzt, bis das Kupplungsvermögen verschwunden war, dann im Vakuum eingedunstet.

Das beim Ausziehen des Rückstandes mit Äther gewonnene Dichlor-3,5-triazol-1,2,4 wurde aus heißem Wasser umkrystallisiert und in derben, farblosen Krystallen erhalten, die bei 148° schmelzen. Ausbeute 8 g.

0,1368 g Subst.: 37,1 ccm N (17°, 742 mm). — 0,1984 g Subst.: 0,4140 g AgCl.

$C_2HN_3Cl_2$	Ber. N 30,46	Cl 51,40
	Gef. „ 30,58	„ 51,62

Sehr leicht in Äther, leicht in Alkohol und heißem, weniger in kaltem Wasser löslich.

Sublimiert unzersetzt im Vakuum in kleinen, glasklaren Prismen. Die wäßrige Lösung rötet deutlich blaues Lackmuspapier und gibt mit Silbernitratlösung einen weißen, in heißem Wasser schwer löslichen Niederschlag, der aus heißer Salpetersäure in feinen, weißen Nädelchen, wohl einer Silbernitratverbindung, krystallisiert.

Aus dem von Dichlor-3,5-triazol-1,2,4 durch Ausziehen mit Äther befreiten Rückstand wurde durch Krystallisation aus Alkohol ein Chlorhydrat, wohl des Amino-3-chlor-5-triazols-1,2,4 als gelbstichiges Krystallpulver herausgearbeitet; es schmilzt bei 112° unter leichter Färbung; bei höherem Erhitzen tritt bei etwa 130° deutlich Gasentwicklung ein.

Das Aminochlortriazol wird durch Perchloronlösung gelbrot gefärbt; die entstehende Verbindung bedarf noch der Aufklärung.

Kupplung der aus Guanazol dargestellten Diazoniumchloridlösung mit Phenol

Bildung von:

A. Di-[oxy-4-phenyl-azo]-3,5-triazol-1,2,4 (VI)

B. Amino-3-[oxy-4-phenyl-azo]-5-triazol-1,2,4-chlorhydrat (VII)

A. Eine aus 10 g Guanazol, 21 g Natriumnitrit und 200 ccm konz. Salzsäure Diazoniumchloridlösung wurde zu einer Lösung

von 9,4 g Phenol in 160 ccm Wasser gegeben. Der rote Niederschlag wurde mit heißem Wasser ausgezogen; das ungelöste zinnoberrote amorphe Pulver schmilzt unter Zersetzung bei etwa 270°. Ausbeute 18,5 g. Da kein geeignetes Krystallisationsmittel gefunden, wurde das Rohprodukt analysiert.

0,1722 g Subst.: 43,8 ccm N (21°, 745 mm).

$C_{14}H_{11}O_2N_7$ Ber. N 31,71 Gef. N 28,23

Nicht in Wasser, kaum in Äther, mäßig in heißem Alkohol, in Alkalien und Alkalicarbonaten mit roter Farbe löslich.

Acetylierung von Di-[oxy-4-phenyl-azo]-3,5-triazol-1,2,4

Bildung von:

Aa. Di-[acetoxy-4-phenyl-azo]-3,5-acetyl-4-triazol-1,2,4

Ab. Di-[acetoxy-4-phenyl-azo]-3,5-triazol-1,2,4

Aa. Di-[acetoxy-4-phenyl-azo]-3,5-acetyl-4-triazol-1,2,4. 3,1 g Di-[oxy-4-phenyl-azo]-3,5-triazol-1,2,4 wurden mit 80 g Essigsäureanhydrid 15 Stunden zum Sieden erhitzt. Die tiefrote Lösung wurde im Vakuum eingedunstet. Der aus trockenem Benzol umkrystallisierte Rückstand stellt zinnoberrote Prismen mit Krystallbenzol dar, die bei 167° schmelzen. Bei der Wiederholung des Versuches wurde beim Umkrystallisieren aus trockenem Benzol ein krystallbenzolfreies Präparat erhalten.

0,1423 g Subst.: 0,2870 g CO_2, 0,0507 g H_2O. — 0,1015 g Subst.: 19,8 ccm N (12°, 748 mm).

$C_{20}H_{17}O_5N_7$	Ber. C 55,15	H 3,94	N 22,53
	Gef. „ 55,02	„ 3,09	„ 22,74

Di-[acetoxy-4-phenyl-azo]-3,5-acetyl-4-triazol-1,2,4 ist nicht in Wasser, wenig Äther, mäßig in Alkohol und Benzol löslich.

Ab. Di-[acetoxy-4-phenyl-azo]-3,5-triazol-1,2,4. 10 g Di-[oxy-4-phenyl-azo]-3,5-triazol-1,2,4 wurden mit 50 g Essigsäureanhydrid ungefähr 2 Stunden zum Sieden erhitzt, bis Lösung eingetreten war. Das nach dem Erkalten ausgeschiedene orangefarbene Krystallpulver wurde aus Alkohol in orangefarbenen Blättchen gewonnen, die bei 235° zu einer tiefroten Flüssigkeit schmelzen. Ausbeute 7,5 g.

0,1483 g Subst.: 0,2994 g CO_2, 0,0522 g H_2O. — 0,1006 g Subst.: 22,2 ccm N (19°, 745 mm).

$C_{18}H_{18}O_4N_7$	Ber. C 54,95	H 3,85	N 24,95
	Gef. „ 55,08	„ 3,94	„ 24,73

Nicht in Wasser, kaum in Äther, ziemlich schwer auch in der Hitze in Alkohol löslich. Aus der alkoholischen Lösung mit Wasser in feiner Verteilung ausgefällt, geht das Diacetylderivat auf Zusatz von Sodalösung mit gelbroter Farbe in Lösung.

Aus dem bei der Acetylierung erhaltenen Filtrat konnten noch 5,3 g Di-[acetoxy-4-phenyl-azo]-3,5-acetyl-4-triazol-1,2,4 herausgearbeitet werden.

B. Amino-3-[oxy-4-phenyl-azo]-5-triazol-1,2,4-chlorhydrat wurde aus dem bei der Einwirkung einer aus Guanazol hergestellten Diazoniumlösung auf Phenol entstehenden Niederschlag durch Ausziehen mit heißem Wasser gewonnen.

Die sich beim Erkalten abscheidenden Krystalle wurden aus verdünnter Salzsäure umkrystallisiert. Die gelbroten Prismen zersetzen sich bei etwa 240° und enthalten 1 Mol Krystallwasser.

0,1263 g Subst.: 35,5 ccm N (15°, 748 mm).

$C_8H_8ON_6.HCl.H_2O$	Ber. N 32,50	Gef. N 32,23

Nicht in Äther, leicht in Alkohol und Wasser mit gelber Farbe löslich, die auf Zusatz von Alkali in Gelbrot umschlägt. Die Lösung in verdünnter Salzsäure, mit Natriumnitrit versetzt und zu einer wäßrigen Lösung von Phenol gegeben, liefert einen gelbroten Niederschlag, offenbar der früher beschriebenen Bis-azoverbindung, der sich in Alkali mit blutroter Farbe löst. Die salzsaure Lösung wird durch Zinkstaub entfärbt. Bei der Reduktion von Amino-3-[oxy-4-phenyl-azo]-5-triazol-1,2,4-chlorhydrat mit Zinn-2-chlorid in salzsaurer Lösung entstehen p-Amidophenol und Guanazol.

Amino-3-[oxy-4-phenyl-azo]-5-triazol-1,2,4

5,1 g Amino-3-[oxy-4-phenyl-azo]-5-triazol-1,2,4-chlorhydrat wurden mit einer Lösung von 5,7 g krystallisierter Soda in 50 ccm Wasser unter öfterem Umrühren 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Die freie Base wurde aus sehr viel

Wasser umkrystallisiert. Die ockerfarbigen Prismen enthalten 1 Mol. Krystallwasser und schmelzen bei 266° u. Zers.

0,1102 g Subst.: 35,1 ccm N (14°, 756 mm). — 0,3716 g Subst. (im Vakuum bei 139° getrocknet) verloren 0,0300 g.

$C_8H_8ON_6.H_2O$	Ber. N 37,83		H_2O 8,12	
	Gef. „ 37,95		„ 8,07	

0,1236 g Subst. (im Vakuum bei 139° getrocknet): 0,2123 g CO_2, 0,0422 g H_2O. — 0,0948 g Subst. (im Vakuum bei 139° getrocknet): 33,2 ccm N (13°, 758 mm).

$C_8H_8ON_6$	Ber. C 47,04	H 3,95	N 41,13	
	Gef. „ 46,86	„ 3,82	„ 41,07	

Schwer in heißem Wasser, nicht in Äther, mäßig in Alkohol löslich. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelbroter Farbe.

Diacetylguanazol

3 g Guanazol wurden mit 30 g Essigsäureanhydrid 3 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Der nach dem Erkalten ungelöst bleibende Anteil wurde in der Hitze in Eisessig gelöst. Das sich erst nach längerem Stehen ausscheidende, weiße Krystallpulver ist bei 300° noch nicht geschmolzen.

0,1210 g Subst.: 40,1 ccm N (18°, 764 mm).

$C_6H_9O_2N_5$	Ber. N 38,25	Gef. N 38,30

Kaum in Wasser, Äther und Alkohol, mäßig in heißem Eisessig, sehr leicht in Natronlauge löslich. Die Aufschlämmung der Diacetylverbindung in Wasser färbt sich auf Zusatz von Perchloronlösung nach und nach gelb, wobei wohl Abspaltung einer oder beider Acetylgruppen vorausgeht. Die Lösung in stark verdünntem Ammoniak gibt mit wäßriger Silbernitratlösung einen weißen, flockigen Niederschlag.

Dibenzoylguanazol

2 g (20 MM) Guanazol, 5,6 g (40 MM) Benzoylchlorid und 50 ccm frisch destilliertes, über Phosphorpentoxyd getrocknetes Pyridin wurden 4 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Der beim Eindunsten im Vakuum verbleibende Rückstand wurde mit Wasser gewaschen und aus Methylalkohol umkrystallisiert. Die weißen Nädelchen, im Capillarröhrchen erhitzt, beginnen bei 295° zu sintern und schmelzen bei etwa 300° u. Zers. Ausbeute 6 g.

0,1504 g Subst.: 29,6 ccm N (14°, 750 mm).

$C_{16}H_{13}O_2N_5$ Ber. N 22,80 Gef. N 22,73

Nicht in Wasser, wenig in Äther, ziemlich schwer auch in der Hitze in Alkohol löslich.

Die Dibenzoylverbindung löst sich in Natronlauge und bei schwachem Erwärmen in Sodalösung. Die alkoholische Lösung gibt mit alkoholischer Silbernitratlösung einen weißen, flockigen Niederschlag.

Monobenzal-guanazol

3 g Guanazol wurden mit 6,4 g Benzaldehyd auf dem Wasserbade unter gelegentlichem Umrühren $^1/_2$ Stunde erwärmt, wobei zunächst unter Braunfärbung Auflösung, dann unter Trübung Bildung einer zähflüssigen Masse statthatte. Das beim Erkalten erstarrende, gelbe Reaktionsprodukt stellte, mit wenig Alkohol verrieben, abgesaugt und gut mit Alkohol gewaschen, dann zweimal aus Nitrobenzol umkrystallisiert, ein gelbes Krystallpulver vom Schmp. 234° dar.

0,1019 g Subst.: 33,4 ccm N (19°, 750 mm).

$C_9H_9N_5$ Ber. N 37,43 Gef. N 36,95

Nicht in Wasser und Äther, mäßig auch in der Hitze in Alkohol löslich. Monobenzal-guanazol löst sich in verdünnten Mineralsäuren und Alkalien, in letzteren mit gelber Farbe, in Sodalösung erst beim Erwärmen.

Die alkoholische Lösung färbt sich auf Zusatz von Perchloronlösung gelbrot.

Guanazoldinitrat

Eine Lösung von 4 g Guanazol in 80 ccm 2 n-Salzsäure wurde mit 100 ccm 65 prozent. Salpetersäure versetzt. Die ausfallenden, schwach gelb gefärbten Nädelchen wurden abgesaugt und getrocknet; sie verpuffen, im Capillarröhrchen erhitzt, bei etwa 145°.

0,2386 g Subst. verbrauchten 20,78 ccm NaOH n/10-(Phenolphthalein als Indicator). Ber. 21,20 ccm.

Di-[chlorimino]-3,5-dihydro-3,5-triazol-1,2,4 (IX)

Eine eisgekühlte, wäßrige Lösung von 5,0 g Guanazol wurde zu 200 ccm Chlorkalklösung, 7% Perchloron enthaltend,

gegeben. Das Gemisch — in der rotbraunen Flüssigkeit hatte sich ein dunkelroter Niederschlag abgeschieden — wurde in einem Scheidetrichter mit Äther überschichtet und unter Zusatz von Eis mit so viel konz. Salzsäure versetzt, bis gerade der Niederschlag in Lösung gegangen und die nunmehr gelb gefärbte wäßrige Schicht klar geworden war. Diese wurde nun nach und nach mit etwa 1 Liter Äther ausgeschüttelt, bis derselbe kaum mehr gefärbt wurde. Die vereinigten über Chlorcalcium getrockneten ätherischen Auszüge wurden im Wasserbad vorsichtig[1]) bei höchstens 45° Badtemperatur stark eingeengt und dann bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum zur Trockne gebracht. Es verblieb ein amorpher, gelber Rückstand (etwa 7 g), der, im Capillarröhrchen schnell erhitzt, bei etwa 135° heftig detoniert.

Zur Analyse wurde eine abgewogene Menge mit angesäuerter Jodkaliumlösung auf der Maschine geschüttelt, bis vollständige Lösung eingetreten war; das in Freiheit gesetzte Jod wurde mit n/10-Natriumthiosulfatlösung titriert.

0,1943 g eines 24 Stunden alten Präparates verbrauchten 67,67 ccm n/10-Natriumthiosulfatlösung. Ber. 68,58 ccm.

1 Mol $C_2HN_5Cl_2$ Ber. J 3 Mol. Gef. J 2,89 Mol.

Länger aufbewahrte Präparate ergaben niedrigere Werte.

Beim Erhitzen mit Wasser tritt Zersetzung ein, stärker noch beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure, wobei deutlich Chlorentwicklung wahrnehmbar ist.

Einwirkung von Di-[chlorimino]-3,5-dihydro-3,5-triazol-1,2,4 auf β-Naphthylamin (X)

Zur einer heißen, alkoholischen Lösung von 7,0 g β-Naphthylamin wurde eine alkoholische Lösung von 3,5 g Di-[chlorimino]-3,5-dihydro-3,5-triazol-1,2,4 gegeben. Die Mischung erwärmte sich unter Braunrotfärbung bis zum Sieden. Der ausfallende braunrote Farbstoff wurde nach $^1/_4$ stündigem Erhitzen auf dem Wasserbad abgesaugt, mit Wasser ausgekocht und stellt dann, getrocknet, braunrot gefärbte, pleochroitische

[1]) In einem Fall trat, nachdem die ätherische Lösung nahezu eingedunstet war, bei etwa 65° Badtemperatur heftige Explosion ein.

Prismen dar, die im Schmelzpunktröhrchen erhitzt, sich bei etwa 206° grünlichgelb färben und bei 285° unter Braunrotfärbung schmelzen.

4,025 mg Subst.: 8,930 mg CO_2, 1,560 mg H_2O. — 3,530 mg Subst.: 1,139 ccm N (20°, 718 mm).

$C_{12}H_8N_5$	Ber. C 61,00	H 3,41	N 35,59
	Gef. „ 60,51	„ 3,53	„ 35,51

Der Farbstoff (X) ist nicht in Wasser, kaum in Äther und heißem Alkohol, nicht in verdünnter, jedoch in konzentrierter Salzsäure löslich. Die Lösung in letzterer gibt auf Zusatz von Natriumnitrit eine Diazoniumlösung, die mit R-Salz und mit β-Naphthol in alkalischer Lösung kuppelt.

Aminoguanazol (Triamino-triazol-1,3,4)[1])

18 g Thiosemicarbazid wurden mit 89 g Bleioxyd in 500 ccm siedendem Alkohol im Kohlensäurestrom verrührt. Die nach etwa 10 Stunden heiß filtrierte rotbraune Lösung schied nach mehrstündigem Stehen Blättchen aus, die, aus viel Alkohol umkrystallisiert, bei 255° schmelzen.

0,1120 g Subst.: 0,0861 g CO_2, 0,0517 g H_2O. — 0,1156 g Subst.: 73,5 ccm N (16°, 760 mm).

$C_2H_6N_6$	Ber. C 21,05	H 5,26	N 73,68
	Gef. „ 20,97	„ 5,17	„ 73,76

Das so gewonnene Aminoguanazol ist identisch mit dem zuerst von G. Pellizzari und A. Repetto durch Einwirkung von überschüssigem Bromcyan auf wäßrige Hydrazinhydratlösung gewonnenen Guanazin[2]) und löst sich, wie angegeben, gut in Wasser, nicht in Äther, mäßig in heißem Alkohol. Aminoguanazol zeigt mit Perchloronlösung zunächst Gelbfärbung, bei weiterem Zusatz Rotfärbung, wobei lebhafte Gasentwicklung und Erwärmung eintritt. Eisenchloridlösung färbt die wäßrige Lösung sofort tiefrot.

Die wäßrige Lösung gibt mit Silbernitratlösung einen flockigen Niederschlag, der aus heißem Wasser in feinen, verfilzten Nädelchen krystallisiert, die sich spielend in Ammoniak

---

[1]) Vgl. E. Gärtner, Inaug.-Diss. Heidelberg 1924.

[2]) Chem. Zentralbl. **1905**, II, 122. Vgl auch dies. Journ. [2] 75, 424 (1907); Chem. Zentralbl. **1908**, II, 251.

lösen. Reduktion tritt erst in der Hitze auf Zusatz von Natronlauge ein. Die wäßrige Lösung zeigt, mit wenig Salzsäure versetzt, auf Zusatz von Natriumnitritlösung eine citronengelbe Färbung, die aber unter Gasentwicklung bald einem sehr beständigen, voluminösen rotgelben Niederschlag, wohl einer Diazo-amidoverbindung, weicht. Die bei Anwendung stärkerer Salzsäure mit Natriumnitrit entstehende gelbe Lösung kuppelt mit alkalischer β-Naphthollösung unter Bildung eines rotvioletten Farbstoffes, mit Phenol und Anilin unter Bildung von rotgelben bzw. ziegelroten Niederschlägen.

Benzalamino-4-guanazol

Eine Lösung von Aminoguanazol in Salzsäure wurde mit der gleichmolekularen Menge Benzaldehyd gut durchgeschüttelt. Das sich nach längerem Stehen in weißen Nädelchen abscheidende, salzsäurehaltige Kondensationsprodukt wurde mit Sodalösung behandelt und stellte, aus Alkohol umkrystallisiert, ein gelbstichiges Krystallpulver dar, das bei 184° schmilzt.

0,1034 g Subst.: 37,3 ccm N (17°, 755 mm).

$C_9H_{10}N_6$ Ber. N 41,58 Gef. N 41,38

Nicht in Äther, leicht in heißem, weniger in kaltem Alkohol und Wasser löslich. Die wäßrige Lösung gibt auf Zusatz von Perchloron einen zunächst gelben, dann gelbrot werdenden Niederschlag, der sich in Äther mit gelbroter Farbe löst. Liefert, in wäßriger Lösung mit wenig Salzsäure versetzt, auf Zusatz von Natriumnitrit einen gelben Niederschlag, der auf Zusatz von mehr Salzsäure in Lösung geht; diese kuppelt mit alkalischer β-Naphthollösung unter Violettrotfärbung.

Aus dem, vom Monobenzalamino-4-guanazol getrennten, schwach alkalischen Filtrat hatten sich nach 14 Tagen gelbe filzige Nädelchen abgeschieden, die bei 194° schmelzen. Dieselben wurden als Dibenzal-amino-4-guanazol durch den Schmelzpunkt einer Mischprobe mit einem nach G. Pellizzari[1]) hergestellten Präparat gekennzeichnet.

Heidelberg.

---

[1]) Gazz. chim. Ital. 37, 324 (1907).

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau

Zur Gewinnung der Homopiperonylsäure

Von **K. H. Slotta** und **G. Haberland**

(Eingegangen am 9. November 1933)

Für Synthesen von Alkaloiden des Papaverin-Typs, die wir mehrfach ausführten[1]), benötigt man Methoxy- bzw. Methylendioxy-phenylessigsäuren (6). Solche Arylessigsäuren sind auf die verschiedenste Weise gewonnen worden, ohne daß einer dieser Wege ganz befriedigt hätte.

Das gegebene Ausgangsmaterial für Homopiperonylsäure oder Homo-veratrumsäure wäre Safrol bzw. Eugenol, aber die Oxydation dieser Naturprodukte läßt sich nicht so leiten, daß man vorzugsweise Arylessigsäuren bekommt. Die umständliche und kostspielige Oxydation mit Ozon[2]) kommt von vornherein nicht in Frage. Nach älteren Angaben erhält man aus Safrol und Eugenol-acetat mit Kaliumpermanganat neben höchstens 5—10% der gewünschten Arylessigsäuren hauptsächlich die entsprechenden Benzolcarbonsäuren.[3]) Wir versuchten die Oxydation mit Perhydrol und mit Bleitetraacetat[4]) in Eisessig, um im sauren Medium die Gefahr der Verschiebung der Doppelbindung herabzumindern, ohne daß wir besseren Erfolg hatten. Ebensowenig führte die Oxydation mit Kaliumpermanganat in Gegenwart von Magnesiumsulfat, also in stets neutraler Lösung, zum Ziele.

Weiterhin hofften wir, den bekannten Weg[5]), der von den

[1]) K. H. Slotta u. G. Haberland, Ztschr. angew. Chem. **46**, 766 (1933).

[2]) F. W. Semmler u. K. Bartelt, Ber. **41**, 2751 (1908).

[3]) F. Tiemann, Ber. **24**, 2883 (1891).

[4]) R. Kriegee, Ber. **65**, 1770 (1932).

[5]) C. Mannich u. O. Walter, Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **265**, 1 (1927); Chem. Zentralbl. **1927**, I, 1479.

entsprechenden Benzaldehyden über die Alkohole, Chloride und Cyanide zu den Arylessigsäuren führt, verbessern zu können. Die unangenehmste Stufe ist hierbei der Anfang; verliert man doch von vornherein schon theoretisch die Hälfte des angewandten Materials, wenn man die Reduktion der Aldehyde nach Cannizzaro durchführt; allerdings soll die katalytische Hydrierung bessere Ausbeuten liefern.[6]) Wir versuchten die Aldehyde mit Aluminiumäthylat[7]) zu reduzieren, das aber in der Kälte auf Piperonal bzw. Veratrumaldehyd gar nicht und in siedendem Xylol, Toluol oder Benzol nur unter Bildung verharzter Produkte einwirkte.

Auch Versuche, einen dritten älteren Weg auszubauen, befriedigten nicht. Man kann die aus den Aldehyden mit Hippursäure gebildeten Azlactone mit Natronlauge verseifen und die so entstehenden Phenyl-brenztraubensäuren mit Perhydrol zu den Arylessigsäuren oxydieren.[8]) Dieses Verfahren, das verhältnismäßig die besten Ausbeuten liefern soll, ist wegen des hohen Preises der Hippursäure, die ja schließlich bis auf ein einziges Kohlenstoffatom wieder zerstört wird, unwirtschaftlich. Bemühungen, die Hippursäure aus Benzamid und Chloressigsäure[9]) in besserer Ausbeute zu gewinnen, schlugen fehl. Auch gelang es nicht, sie durch die aus p-Toluol-sulfamid und Chloressigsäure leicht zugängliche p-Toluol-sulfamid-essigsäure[10]) zu ersetzen, da diese Säure nicht mehr mit Aldehyden reagiert.

Die Umsetzung der Aldehyde mit Cyanessigsäure zu Phenyl-cyan-acrylsäuren verläuft zwar befriedigend[11]), aber deren Oxydation mit Natriumhypochlorit ergibt Arylessigsäuren nur mit sehr wechselnden und folglich unbefriedigenden Ausbeuten.[12]) Wir verzichteten infolgedessen bald auf diese

[6]) D.R.P. 515332 (1931); Chem. Zentralbl. **1931**, II, 1366.

[7]) H. Meerwein u. R. Schmidt, Ann. Chem. **444**, 221 (1925).

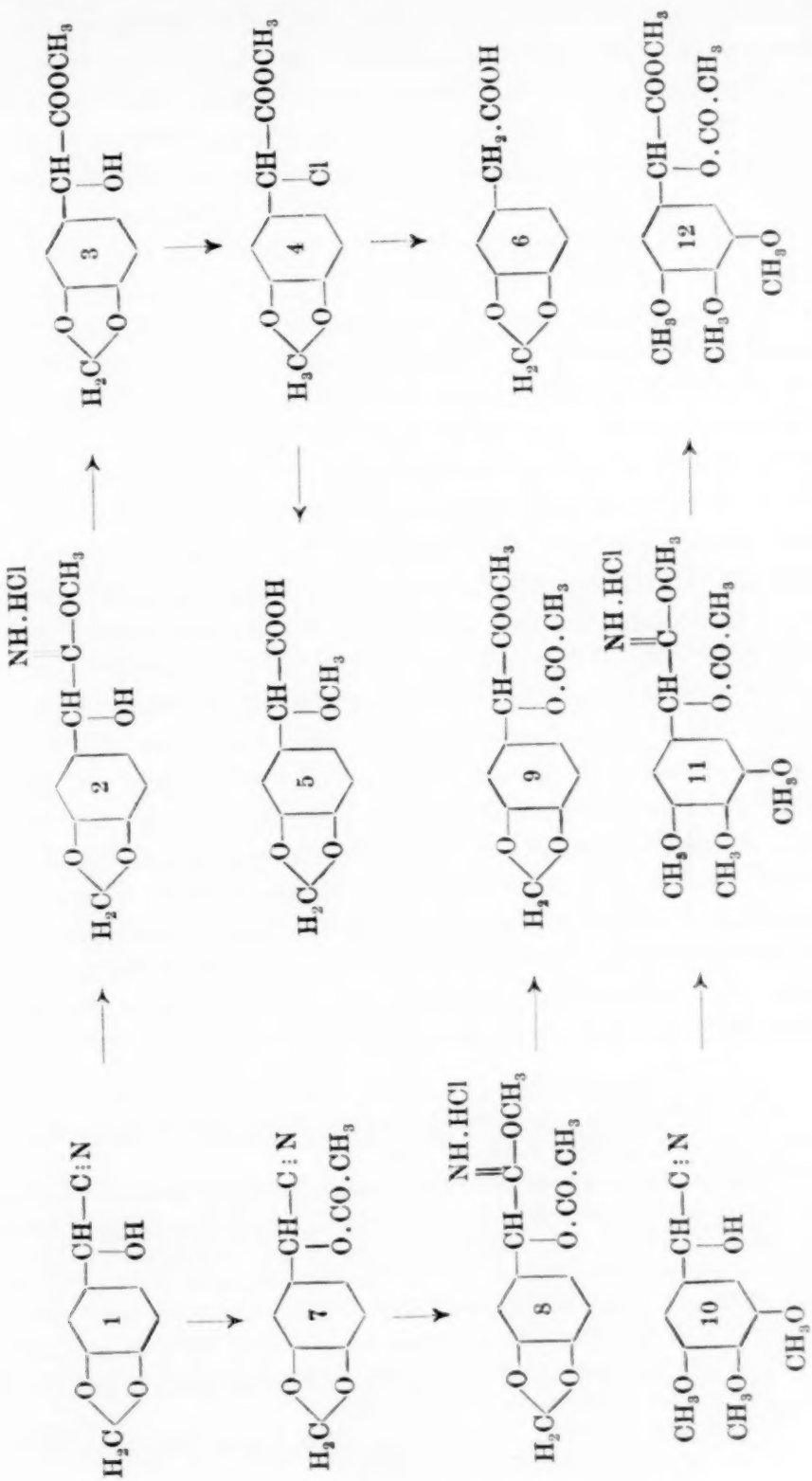
[8]) F. Mauthner, Ann. Chem. **370**, 375 (1909).

[9]) Jazukowitsch, Ztschr. Chem. **1867**, 466.

[10]) G. Schröter, Ztschr. angew. Chem. **30**, 1460 (1926).

[11]) A. Lapworth u. I. A. Mc Rae, Journ. Chem. Soc., London **121**, 1699 (1922); Chem. Zentralbl. **1923**, I, 1161.

[12]) I. A. Mc Rae u. C. Y. Hopkins, Canadian Journ. Res. **7**, 248 (1932); Chem. Zentralbl. **1932**, II, 3873.



Methode und stellten auch keine weiteren Versuche mit einem neuerdings technisch verwandten Verfahren an, nach dem Arylessigsäuren durch längere Einwirkung von Halogenessigsäuren auf aromatische Kohlenwasserstoffe bei erhöhter Temperatur gewonnen werden[13]; ob diese Methode auch bei Alkoxybenzolen anwendbar ist, erscheint fraglich.

Wir wandten nun große Mühe daran, von den leicht zugänglichen Alkoxy- bzw. Methylendioxy-mandelsäuren[14] zu Arylessigsäuren zu kommen.[15] Im Versuchsteil sind unter a), b) und d) die Stufen einer Synthese der Homopiperonylsäure (6) aus 3,4-Methylendioxy-mandelsäure-methylester (3) über den (3,4-Methylendioxy-phenyl)-chlor-essigester (4) beschrieben. 3,4-Methylendioxy-mandelsäure-methylester (3) läßt sich aus Piperonal über das Oxy-nitril (1)[16] in guter Ausbeute gewinnen [Versuch a)]. In diesem wie in ähnlichen Fällen empfiehlt es sich, die Verseifung über den salzsauren Imino-äther (2) durchzuführen. Durch Einwirkung von Thionylchlorid[17] auf den Ester erhält man glatt den (3,4-Methylendioxy-phenyl)-chlor-essigester [Vers. b)] (4). Die reduktive Abspaltung des Chloratoms macht aber große Schwierigkeiten. Während in der unsubstituierten Phenyl-chloressigsäure das Chloratom so fest gebunden ist, daß es selbst gegen warmes Wasser beständig bleibt[18], und sich infolgedessen ohne weiteres mit Zinkstaub in ammoniakalischer Lösung durch Wasserstoff ersetzen läßt[19], ist im Methylendioxy-phenyl-chloressigester das Chloratom so locker gebunden, daß es schon durch kaltes Wasser hydrolysiert wird.

[13]) D.R.P. 562391 (1932); Chem. Zentralbl. **1933**, I, 849.

[14]) G. Barger u. A. I. Evins, Journ. Chem. Soc. London **95**, 552 (1909); Chem. Zentralbl. **1909**, I, 1927.

[15]) Nach Abschluß unserer Untersuchungen erhielten wir Kenntnis von einer Arbeit von K. Kindler u. W. Peschke, Arch. Pharmaz. Ber. Dtsch. Pharmaz. Ges. **1933**, 431; nach der dort geschilderten Methode gelingt es ebenfalls, aus den Mandelsäure-nitrilen in guter Ausbeute Phenyl-essigsäuren zu gewinnen.

[16]) A. Albert, Ber. **48**, 471 (1915).

[17]) A. McKenzie u. F. Barrow, Journ. Chem. Soc., London 99, 1910 (1911); Chem. Zentralbl. **1912**, I, 334.

[18]) C. A. Bischoff u. P. Walden, Ann. Chem. **279**, 122 (1894).

[19]) A. Spiegel, Ber. **14**, 239 (1881).

In wäßrigem Alkohol bildet sich in der Wärme der O-Alkyläther der Methylen-dioxy-mandelsäure (5) [Versuch c)]. Diese Erscheinung, daß in α-Stellung zu einem Benzolring stehende Halogenatome durch wäßrigen Alkohol unter Bildung von Alkoxyderivaten abgespalten werden, ist übrigens auch sonst schon beobachtet worden.[20]) Die Haftfestigkeit des Chloratoms im Methylendioxy-phenyl-chloressigester ist also ungefähr nur so groß wie in einem Säurechlorid.

Aus dieser Tatsache erklärt es sich auch, daß man bei der Reduktion mit Zinkstaub in feuchtem Aceton nur 30—35% an Homopiperonylsäure (6) [Vers. d)] erhält. Der übrige Teil des Ausgangsmaterials wurde, wie wir feststellten, in Methylendioxy-mandelsäure übergeführt. Reduziert man auf irgendeine andere Weise, so gelingt es nach unseren Erfahrungen überhaupt nicht, Methylendioxy-phenylessigsäure zu gewinnen.

Bei dieser Gelegenheit interessierte uns noch die Gewinnung der Acetyl-mandelsäureester. Wir haben 3,4-Methylendioxy-O-acetyl-mandelsäure-methylester (9) [Vers. e)] und 3,4,5-Trimethoxy-O-acetyl-mandelsäure-methylester (12) [Vers. f)] synthetisiert, wobei alle Zwischenstufen meist sofort analysenrein und mit guten Ausbeuten anfielen. Die acetylierten Mandelsäuren bzw. Mandelsäure-ester sind nämlich deshalb von besonderem Interesse, weil verschiedene Reaktionen der Mandelsäuren wahrscheinlich dadurch ungünstig verlaufen, daß der etwas saure Charakter der freien Hydroxylgruppe die Kondensationen mit anderen Reaktionspartnern hindert.

Beschreibung der Versuche

a) 3,4-Methylendioxy-mandelsäure-methylester[14]) (3)

Zu einer Lösung von 60 g (statt 39 g) Kaliumcyanid in 120 ccm Wasser, in der 100 g fein zerriebenes Piperonal suspendiert waren, wurden unter Kühlung mit Eis und kräftigem Rühren im Laufe von 3—4 Stunden 90 ccm konz. reine Salzsäure sehr langsam eingetropft.[15]) Neben festem Ka-

[20]) J. v. Braun, Ber. **43**, 1350 (1910).

liumchlorid schied sich das Nitril der Methylendioxy-mandelsäure (1) als gelbliches Öl ab. Nachdem alle Salzsäure zugetropft war, wurde noch 1 Stunde kräftig gerührt, das Nitril in 400 ccm Äther aufgenommen, die ätherische Lösung zur Entfernung unumgesetzten Aldehyds mit verdünnter Bisulfitlauge und Natriumcarbonat durchgeschüttelt und mit Natriumsulfat und Kaliumcarbonat getrocknet.

Die vollkommen trockne, schwach gelblich-rot gefärbte Lösung des Nitrils wurde mit 50 ccm wasserfreiem Methanol versetzt und unter Eiskühlung mit trocknem Chlorwasserstoff gesättigt. Nach einiger Zeit begann sich der salzsaure Iminoäther der Methylendioxy-mandelsäure (2) abzuscheiden; als kein Salzsäure-Gas mehr aufgenommen wurde, blieb der verkorkte Kolben 12 Stunden in Eis stehen. Dann wurde der Krystallbrei abgesogen und mit Äther gewaschen, der 10% Methanol enthielt.

Der farblose salzsaure Iminoäther (2) wurde in 3 Liter kaltem Wasser schnell unter Schütteln gelöst; bereits nach kurzer Zeit schied sich 3,4-Methylendioxy-mandelsäure-methylester (3) in feinen, weißen, verfilzten Nadeln ab. Das mit Wasser gewaschene und im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknete Rohprodukt war meist analysenrein, nötigenfalls wurde es aus der 6fachen Menge Xylol umgelöst. Ausbeute 85 g (= 67% d. Th.). Schmp. 99°.

30,3 mg Subst.: 63,8 mg CO_2, 12,7 mg H_2O. — 3,212 mg Subst.: 4,93 ccm n/50-$Na_2S_2O_3$.[21])

$C_{10}H_{10}O_5$	Ber. C 57,14	H 4,76	CH_3 7,15
	Gef. „ 57,43	„ 4,69	„ 7,36

b) (3,4-Methylendioxy-phenyl)-chloressigester (4)

20 g 3,4-Methylendioxy-mandelsäure-ester (3) wurden mit 50 ccm trocknem Benzol und 20 ccm über Leinöl destilliertem Thionylchlorid versetzt und über Nacht stehen gelassen. Nach Verjagen des Thionylchlorids wurde durch Destillation bei Unterdruck 20 g (= 92% d. Th.) gelbliches Öl vom $Sdp._{10}$ 170—175° erhalten. Bei erneuter Destillation ging der Chlorester (4) farblos über. $Sdp._{10}$ 173°.

[21]) K. H. Slotta u. G. Haberland, Ber. 65, 127 (1932).

37,0 mg Subst.: 71,4 mg CO_2, 12,8 mg H_2O.

$C_{10}H_9O_4Cl$	Ber. C 52,5	H 3,9
	Gef. „ 52,6	„ 3,87

c) (3,4-Methylendioxy-phenyl)-methoxy-essigsäure (5)

4,5 g reiner Chlorester (4) in 50 ccm Methanol wurden mit einer Lösung von 2 g Natriumhydroxyd in 50 ccm Methanol 1 Stunde gekocht. Nach kurzer Zeit schied sich Kochsalz und das schwer lösliche Natriumsalz der Methoxy-essigsäure ab. Nach Verjagen des Methanols wurde der Rückstand in 50 ccm Wasser aufgenommen und die Lösung mit konz. Salzsäure schwach angesäuert. Beim Erkalten schied sich die Methylendioxy-phenyl-methoxy-essigsäure (5) als farbloses Öl ab, das beim Anreiben krystallin erstarrte. Aus der 20fachen Menge Wasser umgelöst: 3,9 g (= 94,5% d. Th.). Schmp. 80°.

30,6 mg Subst.: 64,2 mg CO_2, 12,8 mg H_2O.

$C_{10}H_{10}O_5$	Ber. C 57,14	H 4,76
	Gef. „ 57,36	„ 4,68

d) Homopiperonylsäure (6)

Zu einer siedenden Lösung von 10 g Chlorester (4) in 50 ccm Aceton, in der 5 g Zinkstaub suspendiert waren, wurden im Laufe von 2 Stunden sehr langsam 4 ccm Wasser getropft. Dann wurde noch 1 Stunde im Sieden gehalten, das Zink abfiltriert, das Aceton bei Unterdruck verjagt, der Rückstand mit 10 ccm Wasser versetzt und in Äther aufgenommen. Aus der noch feuchten, ätherischen Lösung hinterblieb ein Rückstand, der in 75 ccm 2n-Natronlauge 1 Stunde gekocht wurde. Die klare, stark nach Kunsthonig riechende Lösung wurde mit konz. Salzsäure schwach angesäuert; beim Erkalten krystallisierten 2,2—2,6 g (= 30—36% d. Th.) Homopiperonylsäure (6) in feinen Nadeln aus. Aus Wasser: Schmp. 129,5° [Lit.[8]) 127°].

Durch Eindampfen des Filtrates bis auf 30 ccm ließ sich keine weitere Krystallisation erzielen. Erst auf Zusatz von 5 ccm konz. Salzsäure schieden sich 4,8—5,5 g (= 53—60% d. Th.). Methylendioxy-mandelsäure in Blättchen ab. Aus Wasser: Schmp. 162° [Lit.[14]) 162°].

e) 3,4-Methylendioxy-O-acetyl-mandelsäure-methylester (9)

Der Rückstand einer wie unter a) erhaltenen ätherischen Lösung des 3,4-Methylendioxy-mandelsäure-nitrils (1) aus 30 g Piperonal wurde mit 125 ccm Essigsäure-anhydrid und 25 ccm Pyridin 4 Stunden auf dem siedenden Wasserbade stehen gelassen.[16]) Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der dunkel gefärbte Rückstand (7) in 25 ccm Methanol und 290 ccm Äther aufgenommen und die filtrierte Lösung unter Kühlung mit gasförmiger Salzsäure gesättigt. Nach 4 Stunden wurde der abgeschiedene salzsaure Iminoäther der 3,4-Methylendioxy-O-acetyl-mandelsäure (8) abgesogen und mit Äther gewaschen. Ausbeute 46,3 g (= 80,5% d. Th.); kleine, weiße Nadeln. Das Rohprodukt schmilzt bei 131° unter Gasentwicklung.

3,200 mg Subst.: 0,136 ccm N_2 (20°, 743 mm).

$C_{12}H_{14}O_5NCl$ Ber. N 4,9 Gef. N 4,8

40 g salzsaurer Imino-äther (8) wurden in 1 Liter kaltem Wasser schnell gelöst. Bereits nach kurzer Zeit krystallisierte der 3,4-Methylendioxy-O-acetyl-mandelsäure-methylester (9) aus. Aus Xylol 32 g (= 91% d. Th.). Schmp. 102°.

32,0 mg Subst.: 67,1 mg CO_2, 13,7 mg H_2O. — 3,316 mg Subst.: 4,24 ccm n/50-$Na_2S_2O_3$.[21])

$C_{12}H_{12}O_6$	Ber. C 57,14	H 4,76	CH_3 5,94
	Gef. „ 57,19	„ 4,79	„ 5,99

f) 3,4,5-Trimethoxy-O-acetyl-mandelsäure-methylester (12)

21 g der Bisulfitverbindung des 3,4,5-Trimethoxybenzaldehyds wurden in einer Reibschale mit einer Lösung von 20 g Kaliumcyanid in 50 ccm Wasser verrieben; das Nitril der Trimethoxy-mandelsäure (10)[22]) schied sich sofort krystallin ab. Nach 30 Minuten wurde es abgesogen, mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus niedrig siedendem

---

[22]) K. Kindler u. W. Peschke, Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. Pharmaz. Ges. 1932, 410.

Ligroin umgelöst. Farblose, kleine Balken. Ausbeute 13,5 g (= 91 % d. Th.). Schmp. 101°.

3,517 mg Subst.: 0,202 ccm N_2 (19°, 740 mm).

$C_{11}H_{13}O_4N$ Ber. N 6,3 Gef. N 6,53

11,7 g dieses Trimethoxy-mandelsäure-nitrils (10) wurden in 50 ccm Essigsäure-anhydrid und 10 ccm Pyridin 2 Stunden gekocht, dann wurde das Lösungsmittel bei Unterdruck verjagt und der Rückstand in 7 ccm Methanol und 50 ccm Äther gelöst. Beim Sättigen mit Chlorwasserstoff unter Kühlung fiel der salzsaure Imino-äther der Trimethoxy-O-acetyl-mandelsäure (11) in farblosen Nadeln aus. Ausbeute 14,14 g (= 80,7 % d. Th.). Schmp. 120° (unumgelöst).

3,499 mg Subst.: 0,129 ccm N_2 (20°, 756 mm).

$C_{14}H_{20}O_6NCl$ Ber. N 4,2 Gef. N 4,2

10 g salzsaurer Imino-äther (11) wurden in 100 ccm kaltem Wasser gelöst. Nach kurzer Zeit krystallisierte der Trimethoxy-O-acetyl-mandelsäure-methylester (12) in feinen Nadeln aus. Ausbeute 7,2 g (= 82 % d. Th.). Schmelzpunkt 82° (Rohprodukt).

30,6 mg Subst.: 63,4 mg CO_2, 16,3 mg H_2O. — 3,307 mg Subst.: 14,46 ccm n/50-$Na_2S_2O_3$.[21])

$C_{14}H_{18}O_7$	Ber. C 56,4	H 6,08	CH_3 20,1
	Gef. „ 56,5	„ 5,96	„ 20,17

Wir danken der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft ergebenst für die Unterstützung bei dieser Arbeit.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau

2-Nitro-homoveratrumsäure

Von **K. H. Slotta** und **F. Lauersen**

(Eingegangen am 9. November 1933)

Zur Synthese einer Reihe von Isochinolin-Alkaloiden des Bulbocapnin-, Apomorphin- und Morphintyps benötigt man 2-Nitro-homoveratrumsäure. Zwar ist deren Darstellung schon auf zwei verschiedenen Wegen beschrieben worden, aber es gelingt nach diesen Vorschriften, nur kleinere Mengen dieses wichtigen Bausteines zu gewinnen. Das liegt einmal daran, daß die Herstellung des 2-Nitro-3,4-dimethoxy-benzaldehyds (5) aus Vanillin (1), dem gegebenen Ausgangsmaterial für alle diese Synthesen, bisher noch nicht befriedigend durchgearbeitet worden ist.[1]) Weiter ist die Methode, aus dem 2-Nitro-veratrum-aldehyd (5) mit Hippursäure das Azlacton zu gewinnen und dieses in 2-Nitro-homoveratrumsäure (10) zu verwandeln, äußerst verlustreich und bisher nur ohne Angabe experimenteller Einzelheiten und Ausbeuten veröffentlicht worden.[2]) Die andere Möglichkeit, aus dem Aldehyd (5) die Homosäure (10) zu gewinnen, besteht darin, daß man ihn zum Alkohol (6) reduziert, diesen ins Chlorid (7) und Cyanid (8) verwandelt und dieses verseift. Das Ende dieser Synthese[3]) ist sehr gut ausgearbeitet, aber bei der Reduktion des Aldehyds (5) zum Alkohol (6) nach Cannizzaro wird schon theoretisch die Hälfte des Materials geopfert und auch die Gewinnung des Chlorids (7) aus dem

---

[1a]) R. Pschorr u. C. Sumuleanu, Ber. **32**, 3405 (1899).

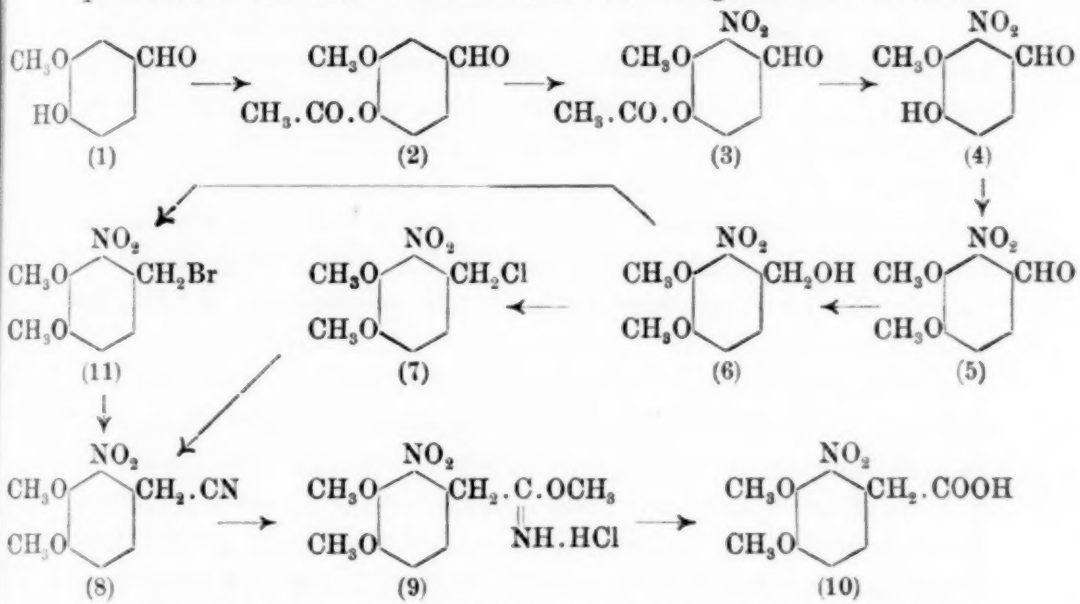
[b]) J. J. Pisovschi, Ber. **43**, 2138 (1910).

[2]) H. Avenarius u. R. Pschorr, Ber. **62**, 323 (1929).

[3]) A. Pictet u. F. Kay, Journ. chem. Soc., London **103**, 947 (1913); Chem. Zentralbl. **1913**, II, 818.

Alkohol (6) läßt sich viel eleganter und überraschend leicht mit konz. Salzsäure durchführen.

Es handelte sich also vor allem darum, das 2-Nitro-veratryl-chlorid (7) in ungefähr 50% der theoretischen Ausbeute aus Vanillin (1) zu gewinnen, was auch schließlich durch eine vollständige Umgestaltung der sämtlichen sechs ersten Umsetzungsstufen gelang. Schon die Acetylierung des Vanillins (1) konnte verbessert werden: unter richtig gewählten Bedingungen fällt nämlich Acetvanillin (2) fast quantitativ aus und braucht nicht erst ausgeäthert zu werden.



Die Nitrierung wurde besser so durchgeführt, daß Acetvanillin (2) in Tetrachlorkohlenstoff suspendiert und dazu die rauchende Salpetersäure unter Kühlen und mechanischem Rühren in dem Maße zugetropft wurde, daß die Reaktionsmischung auf + 10° blieb; so ließ sich das umständliche portionsweise Zugeben von Acetvanillin zu der Salpetersäure[1a]) vermeiden und erheblich bessere Ausbeuten an 2-Nitro-acetvanillin (3) erzielen. Bei zahlreichen Versuchen, das in Eisessig gelöste Acetvanillin durch Zugabe von Salpetersäure oder durch Einfließenlassen der Eisessiglösung in Salpetersäure zu nitrieren, wurden um ungefähr 20% niedrigere Ausbeuten erhalten; auch die Verwendung von weniger konz. Salpetersäure oder von geringeren Mengen von Salpetersäure erwies sich als nicht so vorteilhaft.

Auch die nächste Stufe erfuhr eine Abänderung, indem das 2-Nitro-acetvanillin (3) nur mit der gerade nötigen Menge 2 n-Natronlauge entacetyliert werden muß, um die Bildung von Schmieren zu vermeiden, die wohl durch die Einwirkung von überschüssiger, stärkerer Lauge auf die Aldehydgruppe zurückzuführen sind. Wurde das 2-Nitro-vanillin (4) weiterhin mit frisch destilliertem Dimethylsulfat und Kalium-(kein Natrium-!)hydroxyd unter intensivem, mechanischem Rühren in einer Stickstoffatmosphäre bei 70° methyliert, so fiel sofort rund 80% der theoretischen Ausbeute an fast schmelzpunktsreinem 2-Nitro-3,4-dimethoxy-benzaldehyd (5) an; hier und auch bei einigen weiteren Stufen wurde mit Vorteil eine moderne Rührapparatur[4]) angewandt. Versuche, die Methylierung in der Kälte durch 3tägiges Schütteln auf der Maschine zu erreichen, ergaben eine um rund 15% niedrigere Ausbeute; beim Versuch, im 2-Nitro-acetvanillin (3) das Acetyl unmittelbar durch Methyl zu ersetzen, wie es in anderen Fällen[5]) gut möglich ist, entstanden dunkle Schmieren.

Von entscheidender Bedeutung war es, daß sich die Reduktion des 2-Nitro-3,4-dimethoxy-benzaldehyds (5) zum entsprechenden Alkohol (6) äußerst glatt mit Aluminiumäthylat[6]) durchführen ließ; gleichgültig, ob die Reaktion durch mehrtägiges Stehenlassen in Alkohol oder unter ständigem Durchleiten von Stickstoff zur Entfernung des gebildeten Acetaldehyds in siedendem Benzol ausgeführt wurde, verlief sie praktisch stets fast quantitativ, während man an dieser Stufe sonst mindestens 70% des Materials verliert.[3])

Die Überführung des Benzylalkohols (6) in Benzylcyanid (8) ist schon früher über das Chlorid (7) erfolgt; es wurde aber behauptet, daß sich dieses nicht einfach mit Chlorwasserstoffsäure gewinnen ließe: „as the action of hydrogen chlorid failed to lead to a satisfactory result".[3]) Nun leidet die Herstellung des Chlorids mittels Phosphorpentachlorids daran, daß man auf diese Weise ein nur schwer zu reinigendes Rohprodukt erhält. Auch die Versuche, statt des Chlorids (7)

[4]) J. Friedrichs, Chem. Fabrik 4, 367 (1931).
[5]) Vgl. z. B. bei K. Freudenberg, Ann. Chem. 433, 236 (1923).
[6]) H. Meerwein u. R. Schmidt, Ann. Chem. 444, 221 (1925).

das Bromid (11) durch Einleiten von Bromwasserstoffgas in die ätherische oder benzolische Lösung des Alkohols (6) herzustellen, ergaben wenig eines unreinen Endprodukts, das sich nur mit schlechter Ausbeute in das Nitril (8) überführen ließ. Überraschenderweise konnte aber das 2-Nitro-3,4-dimethoxy-benzylbromid (11) durch Stehenlassen des Alkohols (6) mit 50 prozent. Bromwasserstoffsäure bei etwa 30° fast ganz rein und nahezu quantitativ erhalten werden. Das führte dazu, den Benzylalkohol (6) auch durch Stehenlassen in konz. reiner Salzsäure in fast quantitativer Ausbeute in reines Chlorid (7) zu überführen.

Diese überraschende Reaktionsfähigkeit der alkoholischen Gruppe ist nun nicht etwa, wie wir zunächst annahmen, allein durch die o-ständige Nitrogruppe bedingt. Wir stellten nämlich auf zwei verschiedene Weisen (Vers. f) in beide Male fast 100prozent. Ausbeute aus dem 2-Nitro-benzaldehyd 2-Nitrobenzylalkohol her; dieser ließ sich nun aber keinesfalls vollständig durch einfaches Suspendieren und gelindes Erwärmen in konz. Salzsäure in 2-Nitro-benzylchlorid überführen. Die Bildungsfreudigkeit des 2-Nitro-3,4-dimethoxy-benzylchlorids (7) beruht also zum großen Teil darauf, daß sich in p-Stellung zur alkoholischen Gruppe eine Methoxygruppe befindet.

Die nur wenig von den Literaturangaben[3]) abweichende Darstellung des Nitrils (8) und dessen Überführung in salzsauren Imino-äther (9) und 2-Nitro-homoveratrumsäure (10) gelingt unter den oft erprobten Bedingungen, die im Versuchsteil angegeben werden, äußerst glatt. Auf dem angegebenen Wege ist es ohne weiteres möglich, aus 1 kg Vanillin 450 g 2-Nitro-homoveratrumsäure zu erhalten; und mit solchen Mengen sind sehr verschiedenartige Probleme, besonders auch auf dem Gebiete der Corydalis-Alkaloide, durch Synthese der fraglichen Substanzen zu lösen. Das ist auch besonders deshalb in den Bereich der Möglichkeit gerückt, weil der Darstellung der anderen dazu nötigen Partner, der entsprechenden Alkoxy-phenyläthylamine, durch elektrolytische Reduktion der entsprechenden ω-Nitrostyrole[7]) keine wesentlichen Schwierigkeiten mehr entgegenstehen.

[7]) K. H. Slotta u. G. Szyszka, dies. Journ. [2] **137**, 339 (1933); K. H. Slotta u. G. Haberland, Ztschr. angew. Chem. **46**, 766 (1933).

Beschreibung der Versuche

a) 2-Nitro-vanillin (4)

Die Lösung von 152 g (= 1 Mol.) Vanillin in 550 ccm 2-n-Natronlauge und 200 ccm Wasser, aus der sich mitunter etwas Natriumsalz abschied, wurde mit 110 ccm (etwa 1,2 Mol.) Essigsäure-anhydrid in kleinen Anteilen unter Schütteln versetzt. Dabei fiel sofort Acetvanillin (2) aus, das nach dem Abkühlen des Reaktionsgemisches auf 0° abgesogen, 3mal mit je 50 ccm Wasser gewaschen und an einem warmen Ort über Nacht getrocknet wurde. Die Ausbeute betrug 190 g (= 98% d. Th.). Schmelzpunkt des Rohproduktes: 75—77° [wie Lit.].

In einem 4 Liter-Filterstutzen wurde die Suspension dieses rohen Acetvanillins (2) in 500 ccm Tetrachlorkohlenstoff unter Kühlung durch Eiskochsalzmischung und intensivem, mechanischem Rühren tropfenweise oder in dünnem Strahle innerhalb von 2—3 Stunden so mit 500 ccm roter, rauchender Salpetersäure versetzt, daß die Temperatur des Reaktionsgemisches ständig zwischen 8 und 12° blieb. Dann wurde noch ½ Stde. gerührt und unter weiterem intensiven mechanischen Rühren etwa 1,2 Liter Eisbrei und etwas Wasser zugegeben. Es schieden sich 180 g (= 77% d. Th.) an krystallinem 2-Nitro-acetvanillin (3) ab, das nach Waschen mit Wasser weiter verarbeitet wurde.

Zu der Aufschlemmung dieser 180 g 2-Nitro-acetvanillin (3) in 1750 ccm Wasser wurden 1000 ccm 2n-Natronlauge gegeben und die Mischung auf dem Wasserbade erwärmt. Ging dabei nicht alles in Lösung, so wurde der schwer lösliche Rückstand gesondert durch Erhitzen mit der etwa 10fachen Menge 2 n-Natronlauge auf dem Wasserbade in Lösung gebracht. Die gesamte Lösung wurde auf 10—15° abgekühlt und unter intensivem Rühren ein Gemisch von 200 ccm konz. Salzsäure und 100 ccm Wasser aus einem Tropftrichter, der unter die Oberfläche der Flüssigkeit ragte, eingetropft. Dabei schieden sich 130 g (= 87% d. Th.) 2-Nitrovanillin (4) in feinen, gelblich-weißen Blättchen aus, die unumgelöst bei 137° schmolzen [Lit. [1a]) 137°].

b) 2-Nitro-3,4-dimethoxy-benzylchlorid (7)

Zu der 70° warmen Lösung von 130 g 2-Nitro-vanillin (4) in 300 ccm 2n-Kalilauge wurde in einem 2 Liter-Dreihalskolben unter kräftigem Rühren und Durchleiten von Stickstoff[4]) tropfenweise 150 ccm frisch destilliertes Dimethylsulfat gegeben, wobei die Lösung jedesmal beim Farbumschlag von rot nach gelb wieder durch Zusatz von einigen Kubikzentimetern 2n-Kalilauge alkalisch gemacht wurde. Zum Schluß wurde ein Überschuß von Lauge zugegeben und das Reaktionsgemisch, dessen Temperatur bisher immer bei 70° gehalten worden war, mit Eis gekühlt und so lange weiter gerührt, bis der 2-Nitro-3,4-dimethoxy-benzaldehyd (5) krystallin erstarrte. Er wurde abgesogen, im Mörser zerrieben und einige Male mit kaltem Wasser durchgeschüttelt. Nach dem Trocknen wog er 110 g (= 79% d. Th.). Schmelzpunkt des Rohproduktes 63—64° [wie Lit.].

In die siedende Lösung des so erhaltenen 2-Nitro-3,4-dimethoxy-benzaldehyds (5) in 1 Liter trocknem Benzol wurde unter mechanischem Rühren[4]) 54 g fein gepulvertes, möglichst frisch destilliertes Aluminium-äthylat[6]) gegeben. Dabei wurde durch die Apparatur Stickstoff geleitet und die Rückflußkühlung so eingestellt, daß das Benzol noch kondensiert, der gebildete Acetaldehyd aber abgetrieben wurde. Nach ungefähr 24 Stunden entwich kein Acetaldehyd mehr, was durch den Geruch und durch die Probe mit fuchsin-schwefliger Säure festgestellt wurde. Das Reaktionsgemisch wurde langsam mit einer Mischung aus 60 ccm reiner, konz. Schwefelsäure und 400 ccm Wasser versetzt und noch so lange gerührt, bis sich die Schichten klar trennten. Die Benzollösung wurde dann mit kaltem Wasser gewaschen und bei Unterdruck auf das halbe Volumen eingeengt. Der größte Teil des gebildeten 2-Nitro-3,4-dimethoxy-benzyl-alkohols (6) krystallisierte in gelblichen Krystallen aus. Schmelzpunkt des Rohprodukts 68—69° [wie Lit. [3])]. Durch weiteres stufenweises Einengen und Kühlen wurde der Rest gewonnen; die gesamte Ausbeute betrug 102 g (= 92% d. Th.), die zum Weiterverarbeiten rein genug waren. Vgl. auch Darstellung unter e).

Die Suspension dieser 102 g 2-Nitro-3,4-dimethoxy-benzyl-alkohol (6) in 1 Liter reiner, konz. Salzsäure wurde

etwa 3 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen, dann stark abgekühlt und unter Rühren in 1 Liter Eisbrei gegeben, wobei sich das entstandene 2-Nitro-3,4-dimethoxy-benzylchlorid (7) abschied, das abgesogen, einige Male mit kaltem Wasser gedeckt und über gebranntem Kalk im Vakuumexsiccator getrocknet wurde. Die Ausbeute betrug 110 g (= 98% d. Th.). Schmelzpunkt des Rohproduktes 57—58° [Lit. [3]) 58° bis 59°].

13,0 mg Subst.: 2,84 ccm n/50-$Hg(NO_3)_2$. [8])

$C_9H_{10}O_4NCl$ Ber. Cl 15,31 Gef. Cl 15,3

c) 2-Nitro-homoveratrumsäure (10)

In einem 2 Liter-Rundkolben wurde eine Lösung von 110 g 2-Nitro-3,4-dimethoxy-benzylchlorid (7) in 1 Liter Methanol [9]) mit einer solchen von 44 g Natriumcyanid in 60 ccm Wasser 5 Stunden auf dem Wasserbade unter Rückfluß und mechanischem Rühren gekocht. Danach wurde das hellgelbe Reaktionsgemisch unter kräftigem Rühren in 5 Liter Eiswasser gegeben, wobei sich das gebildete 2-Nitro-3,4-dimethoxy-phenyl-acetonitril (8) in kleinen, gelblichen Nadeln abschied, die nach dem Absaugen, Waschen und intensivem Trocknen im Vakuumexsiccator 92 g (= 80% d. Th.) wogen.

Die Lösung dieser 92 g Nitril (8) in 1200 ccm trocknem Äther wurde mit 30 ccm Methanol versetzt und mit trocknem Chlorwasserstoffgas bei 0° gesättigt. Dabei oder nach mehrstündigem Stehen fiel der salzsaure Imino-äther in Form feiner Nädelchen aus, die abgesogen, mit einigen Kubikzentimetern absolutem Äther gewaschen und im Vakuumexsiccator über gebranntem Kalk getrocknet wurden. Die Ausbeute an 2-Nitro-homoveratrumsäure-iminomethyläther-hydrochlorid (9) betrug 84 g (= 64% d. Th.).

Diese 84 g Iminchlorid (9) wurden in 2 Liter Wasser $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade unter Rückfluß erwärmt, wobei

---

[8]) Die Chlorbestimmung wurde nach dem neuen Halbmikro-Verfahren von K. H. Slotta u. Joh. Müller ausgeführt, das nächstens veröffentlicht wird.

[9]) Nachträglich wurden wir darauf aufmerksam, daß für solche Synthesen Aceton als Lösungsmittel vorteilhafter ist; vgl. J. v. Braun u. K. Wirz, Ber. 60, 105 (1927).

sich 2-Nitro-homoveratrumsäure-methylester erst als milchige Trübung, dann als hellgelbe Tröpfchen abschied. Nach Zusatz von 320 ccm konz. Chlorwasserstoffsäure wurde das Gemisch noch 2 Stunden auf dem Drahtnetz zum lebhaften Sieden erhitzt, wobei sich das Öl allmählich löste. Die klare, heiße Lösung wurde filtriert und abgekühlt. Es schieden sich dabei 70 g reine, prächtig krystallisierte 2-Nitro-homoveratrumsäure ab, die abgesogen und mehrere Male mit kaltem Wasser gewaschen wurden. Die Ausbeute an sofort reiner Säure war mithin in der letzten Stufe quantitativ, die Gesamtausbeute betrug nach 9 Stufen auf Vanillin bezogen 29% d. Th. Schmp. 146° [wie Lit. [3])].

d) Reduktion des 2-Nitro-3,4-dimethoxy-benzaldehyds (5) in Alkohol

110 g 2-Nitro-3,4-dimethoxy-benzaldehyd (5) wurden unter schwachem Erwärmen in 900 ccm wasserfreiem Äthanol gelöst und mit einer Lösung von 54 g fein gepulvertem Aluminium-äthylat [6]) in 900 ccm wasserfreiem Äthanol 4—8 Tage lang an einem ungefähr 30° warmen Ort stehen gelassen. Dann wurde das Äthanol aus einem 120° heißen Ölbade abdestilliert und der Rückstand mit 1 Liter 2n-Schwefelsäure unter Erwärmen zersetzt. Der gebildete 2-Nitro-3,4-dimethoxy-benzylalkohol (6) erstarrte beim Abkühlen des Gemisches, wurde abgesogen und mit kaltem Wasser gewaschen. Nach Aufarbeiten der Mutterlauge betrug die Gesamtausbeute 107 g (= 97% d. Th.) an für die weitere Verarbeitung genügend reinem Material.

e) 2-Nitro-3,4-dimethoxy-benzylbromid (11)

Die Suspension von 2,2 g 2-Nitro-3,4-dimethoxy-benzylalkohol (6) in 10 ccm 50 prozent. Bromwasserstoffsäure wurde unter kräftigem Schütteln auf 30—40° erwärmt, wobei sich der Alkohol zum Teil löste. Nach kurzer Zeit bildeten sich Öltröpfchen, die beim Abkühlen und Ankratzen erstarrten. Das gebildete Bromid wurde abgesogen, gründlich mit kaltem Wasser gewaschen und aus Methanol umgelöst. Die Ausbeute betrug 2,6 g (= 99% d. Th.). Schmp. 71°. $Sdp._{0,05}$ 155—160° (Aufsatz!).

3,347 mg Subst.: 0,151 ccm N_2 (23°, 752 mm).

$C_9H_{10}O_4NBr$ Ber. N 5,07 Gef. N 5,12

Auch das Bromid wurde ins Cyanid überführt. Ausbeute 85% d. Th.

f) 2-Nitro-benzylalkohol aus 2-Nitro-benzaldehyd

1. Unter Rühren mit Stickstoffgas wurden 10 g reiner 2-Nitro-benzaldehyd in 30 ccm siedendem Benzol mit 8 g frisch destilliertem, fein gepulvertem Aluminium-äthylat während 15 Stunden umgesetzt. Nach Zugabe von einer Mischung aus 8 ccm konz. Schwefelsäure und 55 ccm Wasser schieden sich beim Abkühlen sofort aus der benzolischen Schicht 10 g reiner 2-Nitro-benzylalkohol krystallin ab.

2. Eine Lösung von 20 g 2-Nitro-benzaldehyd in 75 ccm absolutem Alkohol und eine solche von 15 g Aluminium-äthylat in 175 ccm absolutem Alkohol wurden gemischt und 4 Tage bei ungefähr 30° stehen gelassen. Der Alkohol wurde auf dem Wasserbade abdestilliert, der Rückstand mit einer Mischung von 10 ccm konz. Schwefelsäure und 75 ccm Wasser versetzt, die Mischung gelinde erwärmt und dann unter Umschütteln abgekühlt. Dabei krystallisierte der 2-Nitro-benzylalkohol fast rein aus. Auch hierbei war die Ausbeute praktisch quantitativ. Aus Wasser: Schmp. 73° [Lit. 74°].

3,112 mg Subst.: 0,249 ccm N (19°, 753 mm).

$C_7H_7O_3N$ Ber. N 9,15 Gef. N 9,26

Trotz verschiedenster Versuche, den Alkohol einfach mit konz. Chlorwasserstoffsäure ins Chlorid zu überführen, gelang dies nicht oder nur zum kleinsten Teil.

Wir sind der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für Unterstützung mit Ausgangsmaterialien zu großem Danke verpflichtet.

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule Finnlands

Über Selenonaphthen

Von **Gust. Komppa** und **G. A. Nyman**

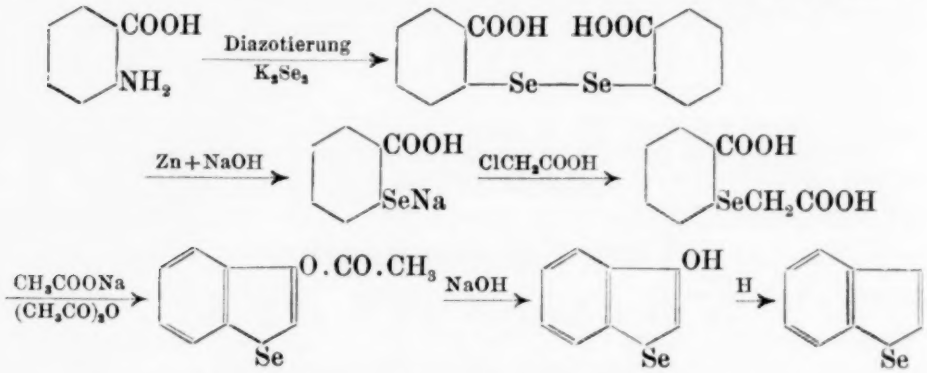
(Eingegangen am 4. Dezember 1933)

Lesser und Weiss[1]) haben im Jahre 1912 das 3-Oxy-selenonaphthen synthetisch gewonnen und es einer eingehenden Untersuchung unterworfen, wobei noch eine Reihe von Derivaten, darunter das Selenindigo dargestellt wurden. Später hat Schoeller[2]) eine Arbeit über Selenonaphthen-chinon und seine Darstellung veröffentlicht. Was jedoch den Grundkörper dieser Reihe, das Selenonaphthen selbst betrifft, so beschränkt sich die Kenntnis seiner Eigenschaften bis jetzt nur auf eine kurze Veröffentlichung von Mazza und Solazzo[3]), welche denselben auf pyrogenem Wege, durch Überleiten von Acetylen über metallisches Selen bei 250—300° erhielten. Die genannten Forscher haben jedoch für die Konstitution ihres Selenonaphthens keinen anderen Beweis geliefert, als das Ergebnis der Elementaranalyse; irgendwelche Derivate werden von ihnen nicht beschrieben. Der Schmelzpunkt des Selenonaphthens wird von ihnen zu 53—54° angegeben, während wir ihn zu 50—51° (korr.) feststellten. Der Unterschied in den Siedepunkten ist dagegen viel größer: nach Mazza und Solazzo soll er bei 207—208° liegen, während wir ihn zu 238,5—240° (775 mm) fanden. Demnach muß die Identität beider Körper zweifelhaft erscheinen.

Bei der Synthese des Selenonaphthens gingen wir vom 3-Oxy-selenaphthen aus, das nach dem Verfahren von Lesser

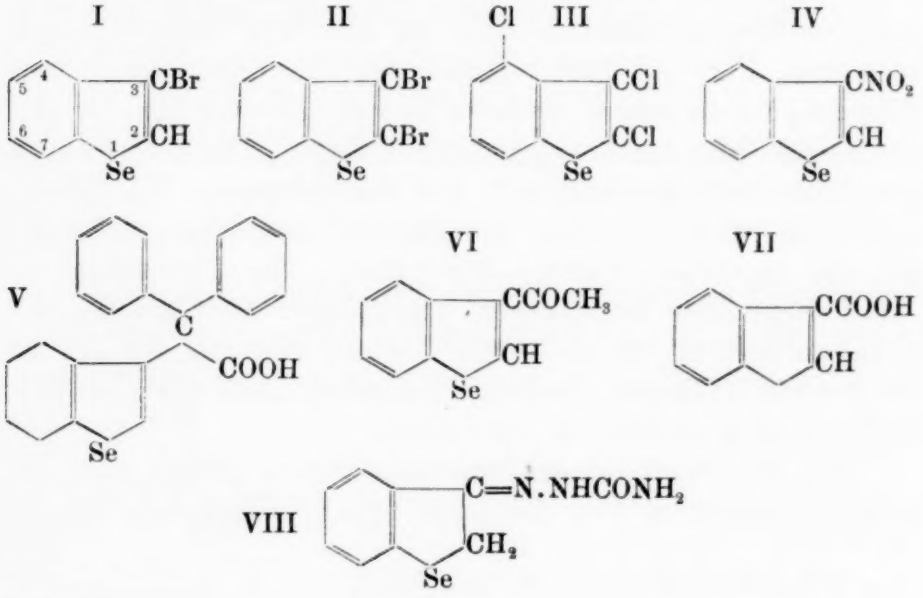
[1]) Ber. **45**, 1835 (1912); **46**, 1040 (1913).
[2]) Diss. Berlin 1919.
[3]) Rend. Accad. Scienze fisiche mat., Napoli, Serie 3a, **33**, 236 (1927).

und Weiss[1]) erhalten wurde und mit Natriumamalgam in alkoholischer oder methylalkoholischer Lösung reduziert wurde.



Es wurde auch versucht, das 3-Oxy-selenonaphthen mit Zink sowohl in alkalischer als auch in saurer Lösung zu reduzieren, wobei jedoch nur gelbgefärbte Öle von unangenehmem, durchdringendem Geruch erhalten wurden.

Ausgehend von Selenonaphthen wurden folgende Verbindungen hergestellt: Monobrom-selenonaphthen (I), Dibrom-selenonaphthen (II), Trichlor-selenonaphthen (III), Nitro-selenonaphthen (IV), Diphenyl-selenonaphthyl-essigsäure (V), Methyl-selenonaphthyl-keton (VI) und Selenonaphthen-monocarbonsäure (VII).



[1]) Vgl. Anm. 1, S. 229.

Ob die Substituenten in den verschiedenen Verbindungen tatsächlich die angegebene Stellung einnehmen, konnte nicht direkt bewiesen werden. Wenn man jedoch die große Ähnlichkeit des Selenonaphthens mit dem Thionaphthen[1]) in Betracht zieht, so erscheint der Analogieschluß erlaubt, daß sich die beiden Körper auch in bezug auf die chemische Reaktionsweise übereinstimmend verhalten werden. Über die Stellung des dritten Chloratoms in Formel III kann jedoch vorläufig nichts Genaueres ausgesagt werden; die ihm zugewiesene Stellung ist als einigermaßen willkürlich anzusehen.

Experimenteller Teil

3-Oxy-selenonaphthen

Als Ausgangsmaterial diente technische Anthranilsäure, bezogen von der I. G. Farbenindustrie A.-G. Es wurde nach dem von Schoeller[2]) verbesserten Verfahren von Lesser und Weiss[3]) gearbeitet. Aus 68,5 g Anthranilsäure (0,5 Mol.) wurden 43 g rohes 3-Oxy-selenonaphthen erhalten.

Ein Teil des Produktes wurde durch Wasserdampfdestillation gereinigt und aus Alkohol krystallisiert; farblose Nadeln, Schmp. 70°.

Pikrat. 0,5 g reines Oxy-selenonaphthen wurde in Alkohol gelöst und mit einer äquivalenten Menge alkoholischer Pikrinsäure einige Minuten zum Sieden erhitzt. Feine, rote Nadeln aus Alkohol, Schmp. 120° (korr.).

3,048 mg Subst.: 0,245 ccm N (23°, 766 mm).

$C_{14}H_9O_8N_3Se$ Ber. N 9,86 Gef. N 9,35

Semicarbazon (VIII). 0,5 g Oxy-selenonaphthen, gelöst in Alkohol, wurden mit der berechneten Menge Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat, gelöst in wenig Wasser, versetzt. Kleine, graue Schuppen, die in den gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich waren. Es wurde deshalb nur mit Alkohol ausgekocht. Schmp. 245° (korr.).

4,850 mg Subst.: 7,600 mg CO_2, 1,560 mg H_2O.

$C_9H_9ON_3Se$	Ber. C 42,5	H 3,58
	Gef. „ 42,7	„ 3,58

[1]) G. Komppa, dies. Journ. [2] **122**, 319 (1929); **138**, 109 (1933).
[2]) A. a. O. [3]) A. a. O.

Selenonaphthen

10 g rohes Oxy-selenonaphthen wurden in 100 ccm 50prozent. Alkohols gelöst und mit 150 g 4prozent. Natriumamalgam reduziert. Nach 10 Stunden wurde zum Sieden erhitzt, bis alles Natrium reagiert hatte. Die Lösung wurde mit Wasserdampf destilliert. Zuerst ging der Alkohol über, sowie geringe Mengen eines farblosen oder hellroten Öls. Dann wurde mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Anfangs ging das Selenonaphthen farblos über, bald jedoch setzte eine kräftige Entwicklung von Selenwasserstoff ein, und das Destillat färbte sich immer mehr braun, vermutlich durch ausgeschiedenes Selen.

Eigentümlich und unerwartet wirkte der Umstand, daß das Selenonaphthen erst nach dem Ansäuern mit Wasserdampf überdestillierte. Entweder entsteht bei der Reaktion als Zwischenprodukt ein Natriumsalz, aus dem erst beim Ansäuern das Selenonaphthen freigemacht wird oder es bildet sich eine Molekülverbindung mit Quecksilber, die erst beim Ansäuern zersetzt wird. Freies Selenonaphthen kann mit Leichtigkeit aus alkalischer Lösung mit Wasserdämpfen abgeblasen werden.

Ausbeute aus 41 g roher Oxyverbindung, 22 g Selenonaphthen (58% d. Th.). Nach zweimaliger Wasserdampfdestillation und mehrfachem Umkrystallisieren aus wäßrigem Alkohol schmolz das Selenonaphthen konstant bei 50—51° (korr.) und siedete bei 238,5—240° (775 mm). In allen üblichen organischen Lösungsmitteln ist es leicht löslich. Aus Methylalkohol krystallisiert es in großen, glänzenden farblosen Blättchen, die sowohl nach Aussehen, als nach Geruch dem Naphthalin täuschend ähneln, nur ist der Geruch etwas süßlicher.

Pikrat. Bildung aus äquivalenten Mengen Pikrinsäure und Selenonaphthen in siedendem Alkohol. Lange, goldgelbe Nadeln, Schmp. 156—157° (korr.).

2,936 mg Subst.: 0,258 ccm N (23°, 766 mm).

$C_{14}H_9O_7N_3Se$ Ber. N 10,17 Gef. N 10,22

Das Styphnat wird analog mittels Trinitroresorcin erhalten. Feine, gelbe Nadeln, Schmp. 146—147° (korr.).

Monobrom-selenonaphthen (I)

In eine Lösung von 5,43 g Selenonaphthen in 20 ccm Chloroform wurde unter Umrühren eine Lösung von 4,8 g Brom in 20 ccm Chloroform zugetropft. Die Mischung wurde eine Zeitlang stehen gelassen, wobei sich Bromwasserstoff entwickelte. Dann wurde mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Das Chloroform wurde abdestilliert, wobei ein rotbraunes Öl hinterblieb. Durch Vakuumdestillation (sowohl bei 7 mm als auch 0,2 mm) konnte das Produkt wegen starken Schäumens nicht gereinigt werden. Es wurde deshalb einer Wasserdampfdestillation unterworfen, wobei es sehr langsam überging. Das fast farblose Destillat wurde in Äther aufgenommen und mit Natriumsulfat getrocknet. Der Äther hinterließ ein hellrotes Öl, das sich ebensowenig im Vakuum destillieren ließ. Bei Atmosphärendruck ließ es sich unzersetzt destillieren. Sdp. 286—289° (768 mm).

Pikrat. Die berechneten Mengen Pikrinsäure und Bromselenonaphthen wurden in alkoholischer Lösung einige Minuten gekocht. Nach dem Erkalten fiel das Pikrat in langen, gelben Nadeln aus; nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol hatte es den Schmp. 128—129° (korr.).

7,860, 9,440 mg Subst.: 2,720, 4,155 mg AgBr.

$C_{14}H_8O_7N_3BrSe$ Ber. Br 16,35
Gef. „ 14,72, 18,74 (Mittel 16,73)[1])

Dibrom-selenonaphthen (II)

1 g Selenonaphthen wurde mit überschüssigem Bromwasser geschüttelt. Es bildete sich zuerst ein dunkles Öl, das bald erstarrte. Die Krystalle wurden abfiltriert und aus Alkohol, in dem sie ziemlich schwer löslich waren, umkrystallisiert. Feine, hellgelbe Nadeln von starkem Lichtbrechungsvermögen; Schmp. 129—130° (korr.).

12,275 mg Subst.: 13,490 mg AgBr.

$C_8H_4Br_2Se$ Ber. Br 47,1 Gef. Br 46,8

---

[1]) Nach brieflicher Mitteilung von Dr. Schoeller, Berlin, sind die schlechten Analysenergebnisse auf den Selengehalt der Verbindung zurückzuführen.

Trichlor-selenonaphthen (III?)

0,5 g Selen wurde in 15 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst und in die Lösung 1 Stunde lang Chlor eingeleitet. Bald fiel ein fester, weißer Körper aus, der jedoch beim fortgesetzten Chloreinleiten zum größten Teil wieder in Lösung ging. Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels bei Zimmertemperatur hinterblieb ein gelbes Pulver. Bei einem Versuch den Körper aus Alkohol umzukrystallisieren, ging er in ein gelbes Öl über, das nicht mehr erstarrte. In der Annahme, daß durch den Alkohol Zersetzung eingetreten sei, wurde das Produkt wieder in Tetrachlorkohlenstoff gelöst und von neuem chloriert. Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels hinterblieb ein fester, gelber Körper, der jedoch nach einem Krystallisationsversuch aus trocknem Benzol–Ligroin wieder ölig wurde und nicht zum Erstarren zu bringen war. Schließlich wurde das Öl im Vakuum destilliert, wobei die Hauptmenge bei 143° (8 mm) überging.

15,852 mg Subst.: 23,800 mg AgCl.

$C_8H_3Cl_3Se$ Ber. Cl 37,4 Gef. Cl 37,2

Pikrat. Lange, gelbe Nadeln; recht schwer löslich in Alkohol. Schmp. 135—136° (korr.).

Mononitro-selenonaphthen (IV)

Zu einer Lösung von 2 g Selenonaphthen in 7 ccm Essigsäureanhydrid wurde eine Mischung von 3 ccm rauchender Salpetersäure und 3 ccm Essigsäureanhydrid tropfenweise und unter Umschütteln zugesetzt. Die Temperatur wurde unter +1° gehalten. Nach mehrstündigem Stehenlassen wurde das Reaktionsgemisch in Wasser gegossen. Es fiel ein dickes, braungelbes Öl aus, das in Äther aufgenommen, mit Bicarbonat und Wasser gewaschen und mit Wasserdampf destilliert wurde. Nachdem der Äther übergegangen war, destillierte langsam ein gelbes Öl, das in der Vorlage erstarrte. Es wurde abfiltriert und nach dem Umkrystallisieren wurden hellgelbe, stark glänzende Blättchen vom Schmp. 97° (korr.) aus wäßrigem Methanol sowie Aceton erhalten. Die Verbindung erinnerte in ihrem Geruch an β-Nitro-thionaphthen und war in den üblichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

3,744 mg Subst.: 0,201 ccm N (23°, 751 mm).

$C_8H_5O_2NSe$ Ber. N 6,19 Gef. N 6,12

Methyl-selenonaphthyl-keton (VI)

7 g Selenonaphthen und 3,02 g Acetylchlorid wurden in 15 ccm trocknem Schwefelkohlenstoff gelöst und dazu 5 g gepulvertes Aluminiumchlorid in kleinen Portionen zugegeben. Dabei wurde die Temperatur auf 0° gehalten, und bei derselben Temperatur wurde 12 Stunden stehen gelassen. Darauf wurde die Temperatur langsam auf 10° erhöht und wieder 24 Stunden stehen gelassen. Dann wurde so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis die Chlorwasserstoffentwicklung aufhörte. Es wurde Eiswasser und etwas konz. Salzsäure zugesetzt und dann mit Wasserdampf destilliert. Dabei ging der Schwefelkohlenstoff und eine kleine Menge unveränderten Selenonaphthens über. Aus dem Rückstande wurde das Keton mit Benzol extrahiert. Die rotgefärbte Benzollösung wurde mit Soda geschüttelt, mit Wasser gewaschen und mit $CaCl_2$ getrocknet. Nach dem Vertreiben des Benzols wurde der Rückstand, ein dunkler, dicker Sirup, im Vakuum destilliert. Es wurden 2 Fraktionen aufgefangen:

I bei 172—182° (7 mm), ein gelbes Öl, das in der Vorlage krystallisierte,
II „ 260—270° (7 mm), ein dickes, orangefarbiges Öl, das nur teilweise erstarrte.

Die Fraktion I wurde aus Aceton und wäßrigem Alkohol umkrystallisiert. Das schwach gelbgefärbte Produkt schmolz bei 91—93° (korr.) und hatte einen charakteristischen Geruch. Aus Benzol–Ligroin wurden strahlenförmige Aggregate erhalten, die aus feinen, farblosen Nadeln bestanden.

4,791 mg Subst.: 9,445 mg CO_2, 1,530 mg H_2O.

$C_{10}H_8OSe$	Ber. C 53,8	H 3,61
	Gef. „ 53,8	„ 3,55

Semicarbazon. 0,2 g Keton wurden in Alkohol gelöst und mit der berechneten Menge Semicarbazid-chlorhydrat in konz. wäßriger Natriumacetatlösung versetzt. Nach einiger Zeit schied sich das Semicarbazon als mikrokrystalline Fällung ab. Aus Alkohol umkrystallisiert schmolz es bei 254—256°.

Selenonaphthen-monocarbonsäure (VII)

0,18 g Methyl-selenonaphthyl-keton wurden in 50 ccm Benzin suspendiert und unter kräftigem Umrühren mit 10 ccm

Hypobromitlösung (18 g Ätznatron, 23 g Brom und 175 g Wasser) oxydiert. Nach 12stündigem Umrühren war das Benzin verdunstet und das Keton verbraucht. Das überschüssige Hypobromit wurde durch Natriumbisulfit zersetzt und die mit Salzsäure angesäuerte Lösung mit Äther extrahiert. Aus der Ätherlösung wurden nur minimale Mengen eines Öles erhalten, dagegen fiel aus der wäßrigen Lösung nach einigen Tagen eine feste Substanz aus. Diese wurde filtriert und aus Alkohol, in dem sie schwer löslich war, umkrystallisiert. Das Produkt war mikrokrystallin und schmolz bei 270—280° unter langsamer Zersetzung und Verkohlung.

16,5 mg Säure (in Alkohol–Aceton gelöst) verbrauchten 0,73 ccm n/10-KOH.

$C_9H_6O_2Se$ (einbasisch) Ber. 0,73 ccm n/10-KOH

Diphenyl-selenonaphthyl-essigsäure (V)

Selenonaphthen wurde nach Ancizar-Sordo und Bistrycki[1]) mit Benzilsäure kondensiert.

0,4 g Benzilsäure und 0,317 g Selenonaphthen wurden in Essig gelöst und dazu eine Mischung gleicher Teile Schwefelsäure und Eisessig gegeben. Das Gemisch wurde dann nach 24 Stunden vorsichtig mit Wasser versetzt, die entstandene Fällung filtriert. Kleine, farblose, körnige Gebilde aus Aceton sowie aus wäßrigem Alkohol, die in den organischen Lösungsmitteln recht schwer löslich waren. Schmp. 254—255° (korr.).

50 mg Säure (gelöst in warmem Alkohol) verbrauchten 1,30 ccm n/10-KOH (Indicator Phenolphthalein!).

$C_{22}H_{16}O_2Se$ (einbasisch) Ber. 1,28 ccm n/10-KOH

4,912 mg Subst.: 11,92 mg CO_2, 1,83 mg H_2O (Rückstand 0,073 mg).

$C_{22}H_{16}O_2Se$	Ber. C 67,5	H 4,12
	Gef. „ 67,3	„ 4,20

[1]) Helv. Chim. acta **14**, 149 (1931).

Mitteilungen aus der Chemischen Abteilung des Deutschen Hygienischen Institutes, Prag

Chinolinderivate, XLIV

Synthese α-arylierter 2-Phenyl-chinolyl-4′-β-aminoessigsäuren

Von **Hanns John**

(Eingegangen am 6. Dezember 1933)

Das Verhalten des Acetaldehyds und der höheren aliphatischen Aldehyde bei den in den Abhandlungen „Chinolinderivate XL[1]) und XLIII“[2]) beschriebenen Kondensationen ließ es interessant erscheinen, in dem in Frage stehenden Prozeß den Formaldehyd durch Benzaldehyd, dessen Substitutionsprodukte und Homologe zu ersetzen, um dadurch zu den im Titel genannten Säuren zu gelangen.

Zunächst konnte gezeigt werden, daß durch Einwirkung von Benzaldehyd und Natriumcyanid auf das 2-Phenyl-4′-aminochinolin die 2-Phenyl-chinolyl-4′-β-(α-phenyl)-aminoessigsäure in einer Ausbeute von etwa 25% erlangt wird und daß sich hierbei in recht erheblicher Menge das Nitril dieser Säure bildet. — Bei systematisch angestellten Versuchen wurde gefunden, daß durch einen 50prozent. Überschuß von Natriumcyanid das Auftreten von Zwischen- bzw. Nebenprodukten ziemlich verhindert wird. Nach dieser — vorläufig besten — Methode werden im Mittel 34% der angestrebten Substanz, daneben durchschnittlich 17% des durch Kochen mit Salzsäure verseifbaren Nitrils, erhalten und etwa 50% der Base unverändert zurückgewonnen. — Kochen des 2-Phenyl-4′-benzylidenamino-chinolins[3]) mit 10 Mol Natriumcyanid in absolutem

[1]) H. John u. G. Behmel, dies. Journ. [2] **135**, 215 (1932).
[2]) H. John, dies. Journ. [2] **139**, 183 (1934).
[3]) H. John, dies. Journ. [2] **139**, 102 (1934).

Alkohol lieferte 21% Säure. — Vorsichtige Decarboxylierung führte zum 2-Phenyl-4'-benzylamino-chinolin.[1])

Wurde an Stelle des Benzaldehyds p-Tolylaldehyd verwendet, entstanden unter den nachfolgend beschriebenen Bedingungen 45% 2-Phenyl-chinolyl-4'-β-(α-p-tolyl)-aminoessigsäure, die gleichfalls gegen heiße, verdünnte Mineralsäure nicht beständig ist. — Die in Äther lösliche 2-Phenyl-chinolyl-4'-β-(α-p-isopropyl-phenylen)-aminoessigsäure wurde analog in einer Ausbeute von 66% bereitet. — Anwendung von p-Chlorbenzaldehyd, p-Nitrobenzaldehyd, p-Oxybenzaldehyd, Anisaldehyd, Piperonal und Zimtaldehyd führte unter den bisher herangezogenen Verhältnissen in jedem Falle, meist mit einer Ausbeute von mindest 60%, zu sodalöslichen Produkten, auf deren Reinigung vorläufig verzichtet werden mußte. — Mit Phenylacetaldehyd wurden 40% d. Th. 2-Phenyl-chinolyl-4'-β-(α-benzyl)-aminoessigsäure gewonnen, deren Eigenschaften im wesentlichen mit denen der anderen Säuren übereinstimmen. — Hydrozimtaldehyd ergab fast quantitativ die 2-Phenyl-chinolyl-4'-β-(α-äthyl-ω-phenyl)-aminoessigsäure.

Die oben genannten Säuren besitzen ein asymmetrisches Kohlenstoffatom, demzufolge bei der Bildung derselben das Entstehen eines racemischen Gemisches erwartet werden muß. Über die Trennung der optischen Isomeren und über Derivate dieser Verbindungen wird später berichtet werden.

Die Fortsetzung dieser Untersuchungen ist im Gange.

Beschreibung der Versuche

(Mitbearbeitet von Ernst Pietsch)

2-Phenyl-chinolyl-4'-β-(α-phenyl)-aminoessigsäure

5 g nach H. John[2]) dargestelltes 2-Phenyl-4'amino-chinolin (Schmp. 136°) werden mit 1,3 g 126—128prozent. Natriumcyanid (1 Mol.) verrieben, 30 ccm absoluter Alkohol zugefügt, 10 Stunden erwärmt und während dieser Zeit eine Lösung von 2,5 g neutral reagierendem Benzaldehyd (1 Mol.) in 25 ccm absolutem Alkohol tropfenweise zufließen gelassen. Dann

[1]) H. John, dies. Journ. [2] **139**, 102 (1934).
[2]) Dies. Journ. [2] **139**, 99 (1934).

werden 5 ccm konz. Ammoniak zugefügt, weitere 2 Stunden im Sieden erhalten, zur Trockne gebracht und mit 100 ccm Äther 24 Stdn. extrahiert. — Aus dem nach Abdestillieren des Äthers erlangten Rückstand werden 2,8 g Amin zurückgewonnen. Die in der Hülse verbliebene Substanz wird portionenweise mit 1000 ccm Wasser ausgekocht, die Auszüge nach Zugabe von Tierkohle filtriert, das Filtrat mit 2 n-Essigsäure neutralisiert, nach 24 Stunden der orangefarbene Niederschlag gewaschen und bei 100° getrocknet. Menge: 2,7 g. Schmp. 160°. Umlösen aus Soda erhöht auf 167°. Aus 60 ccm Amylalkohol gelbe Nadeln. Schmp. 178—180°.

0,2019 g Subst.: 15,0 ccm N (19°, 728 mm).

$C_{23}H_{18}O_2N_2$ Ber. N 7,91 Gef. N 8,14

0,4831 g Subst.: 13,4 ccm n/10-KOH. Ber. 13,65 ccm.

Die Säure löst sich leicht in Methylalkohol, Chloroform, Eisessig, schwerer in Äthyl- und Amylalkohol, Benzol, Toluol und Xylol, fast nicht in Äther und Benzin.

2-Phenyl-chinolyl-4′-β-(α-phenyl)-aminoessigsäure-äthylester

Aus 1 g Säure, 14 ccm absolutem Alkohol, 1,8 ccm konz. Schwefelsäure, 0,1 g rückgewonnene Säure und 0,75 g Substanz vom Schmelzpunkt 150—157°. Aus Äther gelbgefärbte Krystalle, die bei 158—160° schmelzen, aus Alkohol farblose Prismen. Schmp. 173°.

Der Ester löst sich leicht in Amylalkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Toluol, schwerer in Methyl-, Äthylalkohol und Benzin.

2-Phenyl-chinolyl-4′-β-(α-p-tolyl)-aminoessigsäure

2 g Amin, 4,5 g 126—128prozent. Natriumcyanid, 20 ccm absoluter Alkohol und 1,4 g p-Toluylaldehyd in 25 ccm absolutem Alkohol werden 10 Stunden wie vorstehend erhitzt und der Versuch in gleicher Weise aufgearbeitet. Ergebnis: 0,5 g rückgewonnene Base und 1,8 g Substanz, deren Schmelzpunkt nach Umkrystallisation aus 25 ccm Benzol bei 158—162° liegt.

0,1533 g Subst.: 10,5 ccm N (20°, 728 mm).

$C_{24}H_{20}O_2N_2$ Ber. N 7,61 Gef. N 7,47

0,2138 g Subst.: 5,9 ccm n/10-KOH. Ber. 5,81 ccm.

Die Verbindung löst sich leicht in Methyl-, Äthylalkohol, Chloroform und Eisessig, schwerer in Äther, Amylalkohol, Benzol, fast nicht in Benzin.

2-Phenyl-chinolyl-4′-β-(α-p-tolyl)-aminoessigsäure-äthylester

Aus 1 g Säure, wie oben, 1 g eines Produktes vom Schmp. 110° bis 120°. Umlösen aus Äther ergibt ein gelbes Öl, das nach längerem Aufbewahren im Vakuum über festem Kali zum Teil zu meist in Drusen vereinigten Nadeln erstarrt. Schmp. 90°. Aus Benzin farblose Prismen vom Schmp. 95°.

0,1823 g Subst.: 11,2 ccm N (23°, 747 mm).

$C_{26}H_{24}O_2N_2$ Ber. N 7,07 Gef. N 6,77

Der Ester zeigt die Löslichkeit des oben erörterten.

2-Phenyl-chinolyl-4′-β-(α-p-isopropyl-phenylen)-aminoessigsäure

1 g Base, 2,3 g 126—128prozent. Natriumcyanid, 10 ccm absoluter Alkohol und 6,7 g p-Isopropyl-benzaldehyd in 12,5 ccm absolutem Alkohol werden wie vorstehend erwärmt und aufgearbeitet. Ergebnis: 0,2 g 2-Phenyl-4′-amino-chinolin und 1,3 g Substanz vom Schmp. 90—105°. Umfällen aus Soda erhöht den Schmelzpunkt auf 102—105°. Aus 75 ccm Äther 1,2 g derber, orangefarbener Platten. Schmp. 102—105°.

0,1932 g Subst.: 11,6 ccm N (20°, 787 mm).

$C_{26}H_{24}O_2N_2$ Ber. N 7,07 Gef. N 6,90

0,3341 g Subst.: 8,7 ccm n/10-KOH. Ber. 8,52 ccm.

Die Säure löst sich leicht in Methyl-, Äthylalkohol, Chloroform, Eisessig, Benzol, schwerer in Äther und Benzin.

2-Phenyl-chinolyl-4′-β-(α-benzyl)-aminoessigsäure

2 g Amin, 4,5 g 126—128prozent. Natriumcyanid, 20 ccm absoluter Alkohol und 11 g neutral reagierender Phenylacetaldehyd in 30 ccm absolutem Alkohol werden wie mitgeteilt erhitzt und in gleicher Weise aufgearbeitet. Ergebnis: 0,2 g rückgewonnene Base und 1,3 g Produkt, das nach Sintern bei 80°, bei 120° unter Aufschäumen schmilzt. Umfällen aus Soda ergibt Nadeln, die bei 120° schmelzen.

0,2419 g Subst.: 17,0 ccm N (19°, 705 mm).

$C_{24}H_{20}O_2N_2$ Ber. N 7,61 Gef. N 7,45

0,3872 g Subst.: 10,2 ccm n/10-KOH. Ber. 10,52 ccm.

Die Säure löst sich leicht in Methyl-, Äthylalkohol, Chloroform, Eisessig, Benzol, Toluol, schwerer in Amylalkohol, fast nicht in Äther und Benzin.

2-Phenyl-chinolyl-4′-β-(α-äthyl-ω-phenyl)-aminoessigsäure

2 g Base, 4,5 g 126—128prozent. Natriumcyanid, 20 ccm absoluter Alkohol und 12,2 g Hydrozimtaldehyd in 25 ccm absolutem Alkohol werden wie angegeben erwärmt und aufgearbeitet. Ergebnis: 0,4 g rückgewonnenes Amin und 2,7 g Substanz vom Schmp. 170—190°. Umfällen aus Soda liefert gelbe Nadeln vom gleichen Schmelzpunkt.

0,2367 g Subst.: 16,2 ccm N (22°, 719 mm).

$C_{25}H_{22}O_2N_2$ Ber. N 7,33 Gef. N 7,28

0,4933 g Subst.: 12,9 ccm n/10-KOH. Ber. 13,07 ccm.

Die Säure löst sich leicht in Methyl-, Äthyl-, Amylalkohol, schwerer in Chloroform und Benzol, fast nicht in Äther und Benzin.

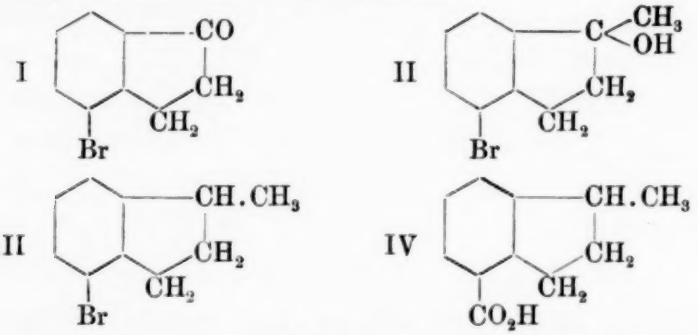
Mitteilung aus dem Medizinisch-chemischen Institut
der Universität Edinburgh

Über die 1-Methyl-Hydrinden-4-Carbonsäure

Von **Hans Hoyer**

(Eingegangen am 6. Dezember 1933)

Gelegentlich Versuchen zur Synthese von Methyl-Cyclopenteno-Verbindungen gewann ich auf nachstehendem Wege die 1-Methyl-Hydrinden-4-Carbonsäure:



Durch Einwirkung von Methylmagnesiumbromid auf 4-Brom-Hydrindon-(1) (I) wurde das 1-Methyl-1-Oxy-4-Brom-Hydrinden (II) dargestellt und dieses durch Behandeln mit Phosphor und Jodwasserstoffsäure zum 1-Methyl-4-Brom-Hydrinden (III) reduziert. Mit Magnesium setzte sich der Bromkohlenwasserstoff zu Methyl-Hydrindyl-Magnesiumbromid-(4) um, das nach Einwirkung von Kohlendioxyd die 1-Methyl-Hydrinden-4-Carbonsäure (IV) lieferte.

Experimentelles

4-Brom-Hydrindon-(1)

Man erwärmt 0,5 g β-(o-Brom-phenyl-)Propionsäure mit 0,27 g Thionylchlorid 15 Minuten auf dem Wasserbade, verdünnt dann mit etwa 10 ccm Schwefelkohlenstoff und hält nach Zugabe von 0,9 g feingepulvertem Aluminiumchlorid 3 Stunden

in gelindem Sieden. Danach zersetzt man mit eiskalter, verdünnter Schwefelsäure und nimmt mit Äther auf. Nach dem Verjagen des Äthers hinterbleibt das 4-Brom-Hydrindon-(1) in fast reinem Zustande als weiße Krystallmasse. Farblose Prismen aus verdünntem Alkohol, Schmp. 97—98°. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

Die Verbindung ist bereits von W. Miersch[1]) durch Erwärmen von o-Brom-phenyl-Propionsäure mit konz. Schwefelsäure in einer Ausbeute von höchstens 10% erhalten worden. Nach dem oben angegebenen Verfahren bekommt man spielend Ausbeuten von über 90%.[2])

1-Methyl-1-Oxy-4-Brom-Hydrinden

Man gibt zu einer Lösung von Methylmagnesiumbromid, bereitet aus 1,35 g Methylbromid, 0,34 g Magnesium und 20 ccm Äther, unter Kühlung 1 g feingepulvertes 4-Brom-Hydrindon und erwärmt nach dem Abklingen der Reaktion 15 Minuten auf dem Wasserbade. Danach zersetzt man mit eiskalter, verdünnter Schwefelsäure, äthert aus und unterwirft das nach dem Abdampfen des Äthers zurückbleibende Öl der Destillation. $Sdp._{25}$ 135—136°; wasserklare, leicht bewegliche Flüssigkeit von kohlenwasserstoffartigem Geruch, die nach kurzem Stehen zu einer farblosen Krystallmasse vom Schmp. 33—34° erstarrt. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

4,214 mg Subst.: 1,513 mg Br.

$C_{10}H_{11}OBr$ Ber. Br 35,2 Gef. Br 35,9

1-Methyl-4-Brom-Hydrinden

Zur Reduktion erhitzt man 2 g 1-Methyl-1-Oxy-4-Brom-Hydrinden mit der gleichen Menge rotem Phosphor und der 20fachen Menge Jodwasserstoffsäure (D. 1,7) 8 Stunden auf 150—160°, nimmt nach dem Erkalten mit Äther auf, trocknet mit Calciumchlorid und fraktioniert. Wasserklares Öl vom Sdp. 245°. Ausbeute 1,8 g. Die Verbindung konnte nicht in ganz analysenreiner Form isoliert werden und wurde als Rohprodukt weiterverarbeitet.

[1]) Ber. **25**, 2110 (1892).

[2]) Vgl. auch F. Mayer, H. Philipp, F. W. Ruppert u. A. Th. Schmitt, Ber. **61**, 1966—1975 (1928).

1-Methyl-Hydrinden-4-Carbonsäure

Man bereitet sich durch Erwärmen von 0,8 g 1-Methyl-4-Brom-Hydrinden in 5 ccm Äther mit 0,09 g Magnesium eine Grignardlösung, wobei man die nur träge verlaufende Reaktion durch Zugabe eines Tröpfchens Methyljodids in Gang bringt, verdünnt danach mit etwa 20 ccm Äther und leitet unter guter Kühlung 1 Stunde lang trockenes Kohlendioxyd ein. Danach zersetzt man mit verdünnter Schwefelsäure, äthert aus und extrahiert die Ätherlösung[1]) erschöpfend mit Natronlauge. Beim Ansäuern der natronalkalischen Extrakte fällt die Säure in farblosen Flocken aus. Ausbeute 0,4 g. Die Verbindung ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln spielend löslich. Durch langsames Abdunsten der wäßrig-acetonischen Lösung erhält man farblose Prismen vom Schmelzpunkt 138—139°.

4,530 mg Subst.: 12,465 mg CO_2, 2,760 H_2O.

$C_{11}H_{12}O_2$	Ber. C 75,0	H 6,8
	Gef. „ 75,0	„ 6,8

[1]) Die Ätherlösung hinterläßt 0,4 g eines Kohlenwasserstoffes, der nicht weiter untersucht wurde.

Edinburgh, den 25. November 1933.

Mitteilung aus dem Institut für anorganische Chemie der Masaryk-Universität in Brünn

Aromatische Sulfonate der Elemente der zweiten Gruppe des periodischen Systems

Von **V. Čupr** und **J. Širůček**

(Eingegangen am 29. November 1933)

In dieser Abhandlung beschreiben wir die Salze der Elemente der zweiten Gruppe, abgeleitet von den unten erwähnten Säuren; sie waren bis dahin unbekannt.[1],[2],[3],[4] Es handelte sich um die Bestimmung der Anzahl der Krystallwassermoleküle von den unter gewöhnlichen Bedingungen ständigen Hydraten und ihrer Beziehung vom Charakter der Anione. Die Be-, Mg-, Zn-, Cd-Salze wurden durch freie Krystallisation der konz. Lösungen bereitet, die durch doppelte Umsetzung von den Ba-Sulfonaten mit den Sulfaten bereitet waren. Das äquivalente Verhältnis beider Komponenten wurde nach Zugabe von SO_4''-, bzw. $Ba^{..}$-Ionen mittels eines Nephelometers kontrolliert. Die Ca-, Ba-, Sr-Salze wurden durch Neutralisation der Säuren mit Carbonaten dargestellt. Die Salze wurden aus dem Wasser umkrystallisiert.

Die Be-Salze wurden auf die früher beschriebene Weise[4] analysiert. Ba wurde als Sulfat, Mg, Zn[5], Cd, Ca, Sr wurden

[1] Die schon bekannten Salze sind in Beilsteins Handbuch der org. Chemie und in folgenden Zeitschriften beschrieben: F. Ephraim u. A. Pfister, Helv. Acta 8, 231 (1925).

[2] P. Pfeiffer, Th. Fleitmann u. R. Hansen, dies. Journ. [2] 128, 47 (1930).

[3] P. Pfeiffer, Th. Fleitmann u. T. Inoue, Ztschr. anorg. u. allg. Chem. [5] 192, 346 (1930).

[4] V. Čupr u. J. Širůček, dies. Journ. [2] 136, 159 (1933); Publications de la faculté des sciences de l'université Masaryk, No. 157 (1932).

[5] W. Euler, Ztschr. anorg. Chem. 25, 146 (1900).

ebenso als Sulfate durch vorsichtiges Eindampfen der Probe mit H_2SO_4 bestimmt. Zur Cadmiumbestimmung bedienten wir uns auch der elektrolytischen Methode von F. Beilstein und L. Jawein[6]), die wir mittels Analysen von $CdSO_4.8/3H_2O$ bei Gegenwart der Natriumsulfonate überprüft hatten.

$(C_6H_5.SO_3)_2Cd.6H_2O$.[3]) Norton u. Schmidt, F. Ephraim u. A. Pfister[1]) beschreiben dieses Salz als Heptahydrat. Später schreiben F. Ephraim und E. Seger[7]) dem Salze auch 6 Moleküle H_2O zu. Farblose, glänzende Nädelchen.

0,4998 g Subst.: 0,1017 g H_2O. — 0,8470 g Subst.: 0,1776 g Cd.

Ber. H_2O 20,22 Cd 21,02 Gef. H_2O 20,38 Cd 20,97

$(C_2H_5.C_6H_4.SO_3)_2Mg.6H_2O$. Feine Kryställchen; nach dem Zentrifugieren und Trocknen an der Luft bildet das Salz krystallinisches weißes Pulver.

0,2926, 0,4051 g Subst.: 0,0696, 0,0971 g $MgSO_5$.

Ber. Mg 4,84 Gef. Mg 4,81, 4,84

$(C_2H_5.C_6H_4.SO_3)_2Zn.6H_2O$. Kleine, farblose Blättchen; nach dem Zentrifugieren und Trocknen an der Luft weißes Pulver.

0,4977, 0,6008 g Subst.: 0,1473, 0,1792 g $ZnSO_4$.

Ber. Zn 12,02 Gef. Zn 11,98, 12,08

$(C_2H_5.C_6H_4.SO_3)_2Cd.6H_2O$. L. Sempotowski[8]) schildert es als Heptahydrat; unsere Analysen weisen auf das Hexahydrat hin. Kleine Kryställchen, nach dem Zentrifugieren und Trocknen weißes krystallinisches Pulver.

0,4036, 0,6688 g Subst.: 0,1434, 0,2374 g $CdSO_4$. — 1,1605 g Subst.: 0,2192 g Cd. — 0,6688 g Subst.: 0,1208 g H_2O.

Ber. Cd 19,03 H_2O 18,30

Gef. „ 19,16, 19,14, 18,89 „ 18,06

$(C_2H_5.C_6H_4.SO_3)_2Sr.H_2O$. Glänzende, farblose Blättchen.

0,3624, 0,4354 g Subst.: 0,1398, 0,1671 g $SrSO_4$.

Ber. Sr 18,41 Gef. Sr 18,40, 18,31

$(Cl.C_6H_4.SO_3)_2Mg.6H_2O$. Farblose, schöne Krystalle.

0,8062, 0,7456 g Subst.: 0,1872, 0,1736 g $MgSO_4$.

Ber. Mg 4,72 Gef. Mg 4,69, 4,70

---

[6]) F. Beilstein u. L. Jawein, Ber. **12**, 759 (1879); vgl. P. F. Treadwell, Lehrb. d. anal. Chem. 7. Aufl., S. 157.

[7]) F. Ephraim u. E. Seger, Helv. Acta **8**, 725 (1925).

[8]) L. Sempotowski, Ber. **22**, 2663 (1889).

$(Cl.C_6H_4.SO_3)_2Zn.6H_2O$. Durchsichtige, glänzende Täfelchen.

0,5283, 0,7322 g Subst.: 0,1516, 0,2104 g $ZnSO_4$.

Ber. Zn 11,74 Gef. Zn 11,62, 11,64

$(Cl.C_6H_4.SO_3)_2Cd.2H_2O$. Das Salz krystallisiert schön in durchsichtigen großen Säulen; an der Luft ist es beständig und gleich nach der Präparation ein Dihydrat.

0,5376 g Subst.: 0,2094 g $CdSO_4$. — 1,0425 g Subst.: 0,2207 g Cd.

Ber. Cd 21,15 Gef. Cd 21,08, 21,17

$(Cl.C_6H_4.SO_3)_2Ca$. Weiße, glänzende Nadeln oder Täfelchen. R. Otto und L. Brummer[9]) schreiben ihm $1^1/_4$ H_2O zu, aber unsere Analysen weisen auf wasserfreies Salz hin.

0,3883, 0,7557 g Subst.: 0,1248, 0,2435 g $CaSO_4$.

Ber. Ca 9,47 Gef. Ca 9,46, 9,48

$(Cl.C_6H_4.SO_3)_2Sr.H_2O$. Farblose, an der Luft beständige Säulen.

0,5141, 0,8624 g Subst.: 0,1925, 0,3217 g SrO_4.

Ber. Sr 17,93 Gef. Sr 17,86, 17,80

$(Br.C_6H_4.SO_3)_2Mg.6H_2O$. Farblose Krystalle.

0,4588, 0,4551 g Subst.: 0,0917, 0,0910 g $MgSO_4$.

Ber. Mg 4,02 Gef. Mg 4,04, 4,04

$(Br.C_6H_4.SO_3)_2Cd.2H_2O$. Weiße, glänzende Nadeln oder Täfelchen. Gleich nach dem Zentrifugieren ist es ein Trihydrat:

1,0924 g Subst.: 0,1928 g Cd.

$3H_2O$ Ber. Cd 17,61 Gef. Cd 17,65

Das Salz verwittert sehr rasch; in 5—6 Stunden geht es in ein ständiges Dihydrat über.

0,7873, 0,8812 g Subst.: 0,1422, 0,1590 g Cd.

Ber. Cd 18,12 Gef. Cd 18,06, 18,04

$(Br.C_6H_4.SO_3)_2Sr.2H_2O$. Glänzende Blättchen.

0,2882, 0,6325 g Subst.: 0,0886, 0,1934 g $SrSO_4$.

Ber. Sr 14,71 Gef. Sr 14,67, 14,59

$(J.C_6H_4.SO_3)_2Mg.6H_2O$. Farblose Kryställchen.

---

[9]) R. Otto u. L. Brummer, Ann. Chem. **143**, 102 (1867).

0,6487, 0,8620 g Subst.: 0,1122, 0,1488 g $MgSO_4$.

Ber. Mg 3,48 Gef. Mg 3,49, 3,49

$(J.C_6H_4.SO_3)_2Zn.6H_2O$. Farblose Täfelchen.

0,8060, 0,4978 g Subst.: 0,1744, 0,1074 g $ZnSO_4$.

Ber. Zn 8,84 Gef. Zn 8,76, 8,74

$(J.C_6H_4.SO_3)_2Cd.6H_2O$. Große, durchsichtige Krystalle.

1,2030, 1,2119 g Subst.: 0,1712, 0,1726 g Cd.

Ber. Cd 14,29 Gef. Cd 14,23, 14,24

An der Luft verwittert es sehr rasch und im Laufe von 12 Tagen verliert es vollkommen sein Krystallwasser.

1,1475 g Subst.: 0,1902 g Cd.

Ber. für wasserfreies Salz Cd 16,57 Gef. Cd 16,57

$(J.C_6H_4.SO_3)_2Sr.H_2O$. Weiße, perlmutterglänzende Blättchen.

0,5209, 1,0276 g Subst.: 0,1435, 0,2838 g $SrSO_4$.

Ber. Sr 13,05 Gef. Sr 13,14, 13,17

$(OH.C_6H_4.SO_3)_2Cd.4H_2O$. Farblose, schön glänzende, lange und starke Nadeln, die an der Luft beständig sind.

0,9594, 1,1355 g Subst.: 0,2025, 0,2396 g Cd.

Ber. Cd 21,18 Gef. Cd 21,11, 21,10

$(OH.C_6H_4.SO_3)_2Sr.5H_2O$. An der Luft beständige, durchsichtige Krystalle.

0,5087, 0,5337 g Subst.: 0,1800, 0,1894 g $SrSO_4$.

Ber. Sr 16,73 Gef. Sr 16,88, 16,93

Das Berylliumaminobenzolsulfonat darzustellen ist uns nicht gelungen. Aus der eingeengten Lösung krystallisierte die schwer lösliche, durch hydrolytische Spaltung entstandene Aminosäure.

$(NH_2.C_6H_4.SO_3)_2Mg.6H_2O$. Schöne, säulenförmige, grüngelbe Krystalle.

0,6475, 0,9879 g Subst.: 0,1626, 0,2482 g $MgSO_4$.

Ber. Mg 5,10 Gef. Mg 5,07, 5,08

$(NH_2.C_6H_4.SO_3)_2Zn.2H_2O$. Gelbe Krystalle.

0,9975, 0,7837 g Subst.: 0,3629, 0,2858 g $ZnSO_4$.

Ber. Zn 14,66 Gef. Zn 14,73, 14,77

$(NH_2.C_6H_4.SO_3)_2Cd.2H_2O$. Bräunlich graue, schwer lösliche Krystalle. Gleich nach der Darstellung nähert es sich dem Trihydrat. Nach 20stündigem Stehen an der Luft ändert eine Probe ihr Gewicht nicht und die Analysen bestätigen das Dihydrat.

1,5190, 0,8273 g Subst.: 0,3458, 0,1890 g Cd.

Ber. Cd 22,82 Gef. Cd 22,77, 22,85

$(NH_2.C_6H_4.SO_3)_2Ca.3H_2O$. Gelbliche, lange Nadeln.

1,1466, 1,1402 g Subst.: 0,3570, 0,3537 g $CaSO_4$.

Ber. Ca 9,14 Gef. Ca 9,16, 9,13

$(NH_2.C_6H_4.SO_3)_2Sr.3\,^1/_2H_2O$. Gelbliche, feine Nadeln.

1,0091, 1,2301 g Subst.: 0,3741, 0,4550 g $SrSO_4$.

Ber. Sr 17,71 Gef. Sr 17,69, 17,82

$(CH_3.NO_2.C_6H_3.SO_3)_2Be.9H_2O$. Gelbe, durchsichtige, säulenförmige Krystalle. Das Salz verwittert nur sehr langsam.

1,7333, 1,5590, 1,4124 g Subst.: 0,2761, 0,2473, 0,2262 g $Be_2P_2O_7$. — 0,7920, 1,2869 g Subst.: 0,0332, 0,0544 g BeO.

Ber. Be $1,49_5$ Gef. Be $1,49_8$, $1,49_0$, $1,50_4$, $1,51_1$, $1,52_4$

$(CH_3.NO_2.C_6H_3.SO_3)_2Mg.8H_2O$. Schöne, gelbe Krystalle. Gleich nach der Präparation ist es wahrscheinlich ein Nonahydrat, das verwittert, und nach 2 Monaten resultiert das ständige Oktahydrat.

0,8934, 0,9632 g Subst.: 0,1786, 0,1924 g $MgSO_4$.

Ber. Mg 4,05 Gef. Mg 4,04, 4,04

$(CH_3.NO_2.C_6H_3.SO_3)_2Zn.8H_2O$. Gelbe Täfelchen. Die Analysen gleich nach dem Zentrifugieren weisen auf das Dekahydrat hin; nach 6 Tagen resultiert das ständige Oktahydrat.

0,9057, 1,0593 g Subst.: 0,2282, 0,2678 g $ZnSO_4$.

Ber. Zn 10,19 Gef. Zn 10,20, 10,24

$(CH_3.NO_2.C_6H_3.SO_3)_2Cd.9H_2O$. Gelbe Krystalle, deren Analyse gleich nach dem Zentrifugieren dem Nonahydrat entspricht (ber. 15,51, gef. 15,66 % Cd). Das Salz verwittert und nach 16 Tagen ändert es sich ins ständige Pentahydrat.

2,7034 g Subst.: 0,4792 g Cd.

$5H_2O$ Ber. Cd 17,71 Gef. Cd 17,73

$(CH_3.NO_2.C_6H_3.SO_3)_2Ca.6H_2O$. Gelbe Täfelchen und Nadeln, ständig an der Luft.

0,8737, 1,0622 g Subst.: 0,2060, 0,2500 g $CaSO_4$.

Ber. Ca 6,90 Gef. Ca 6,94, 6,93

$(CH_3.NO_2.C_6H_3.SO_3)_3Sr.2H_2O$. Glänzende, an der Luft ständige, gelbe Nadeln.

0,8103, 0,7078 g Subst.: 0,2664, 0,2328 g $SrSO_4$.

Ber. Sr 15,76 Gef. Sr 15,65 15,72

$(CH_3.NO_2.C_6H_3.SO_3)_2Ba.H_2O$. Gelbe Nadeln. F. Beilstein und A. Kuhlberg[10]) schildern es als Dihydrat. Unsere Versuche sprechen zugunsten des Monohydrates. Die Zusammensetzung des Salzes nach der Zentrifugierung nähert sich dem Tetrahydrat, das rasch verwittert und nach 30 Stunden beständiges Monohydrat hinterläßt.

0,8878, 1,2338 g Subst.: 0,3521, 0,4899 g $BaSO_4$.

Ber. Ba 23,38 Gef. Ba 23,34, 23,36

$(Cl.NO_2.C_6H_3.SO_3)_2Be.8H_2O$. Schöne, gelbe Krystalle. Gleich nach der Bereitung ist es wahrscheinlich ein Nonahydrat, das aber auf das beständige Octahydrat verwittert.

1,1470, 0,7105 g Subst.: 0,1749, 0,1091 g $Be_2P_2O_7$. — 0,8790 g Subst.: 0,0354 g BeO.

Ber. Be $1,44_1$ Gef. Be $1,43_2$, $1,42_2$, $1,45_2$

$(Cl.NO_2.C_6H_3.SO_3)_2Mg.8H_2O$. Gelbe Säulchen. Gleich nach der Präparation ist das Salz ein Nonahydrat (ber. 3,69, gef. 3,65 % Mg); die Analysen nach 4 Tagen weisen auf das Octahydrat hin, das beständig ist.

0,9332, 1,0322 g Subst.: 0,1740, 0,1932 g $MgSO_4$.

Ber. Mg 3,79 Gef. Mg 3,78, 3,78

$(Cl.NO.C_6H_3.SO_3)_2Zn.9H_2O$. Große, gelbe Krystalle. Gleich ist es ein Dekahydrat (ber. 9,08, gef. 9,17 % Zn); nach 4—5 Tagen bleibt das beständige Nonahydrat.

0,8684, 1,1129 g Subst.: 0,1990, 0,2541 g $ZnSO_4$.

Ber. Zn 9,33 Gef. Zn 9,28, 9,25

$(Cl.NO_2.C_6H_3.SO_3)_2Cd.9H_2O$. Gelbe Krystalle. Nach der Zentrifugierung ist es ein Dekahydrat (ber. 14,68, gef. 14,70 % Cd); nach 3 Tagen bleibt das beständige Nonahydrat.

[10]) F. Beilstein u. A. Kuhlberg, Ann. Chem. **155**, 18 (1870).

1,6593, 1,2053 g Subst.: 0,2500, 0,1807 g Cd.

Ber. Cd 15,03 Gef. Cd 15,07, 14,99

$(Cl.NO_2.C_6H_3.SO_3)_2Sr.H_2O$. Gelbgrüne Blättchen.

0,9906, 0,5766 g Subst.: 0,3140, 0,1831 g $SrSO_4$.

Ber. Sr 15,14 Gef. 15,12, 15,15

α-$(C_{10}H_7.SO_3)_2Be.4H_2O$.[2]) Weiße, an der Luft beständige Krystalle.

0,8022, 1,0276 g Subst.: 0,1542, 0,1965 g $Be_2P_2O_7$. — 0,6466 g Subst.: 0,0330 g BeO.

Ber. Be $1,82_1$ Gef. Be $1,80_5$, $1,79_8$, $1,84_0$

0,7147, 0,5581 g Subst.: 0,1037, 0,0816 g H_2O,

Ber. H_2O 14,55 Gef. H_2O 14,51, 14,62

0,2169, 0,3931 g Subst.: 0,0284, 0,0514 g S.

Ber. S 12,95 Gef. S 13,08, 13,07

Der Rückstand nach Wasserbestimmung:

0,6110, 0,4765 g Subst.: 0,0925, 0,0722 g S.

Ber. (für wasserfreies Salz) S 15,15 Gef. S 15,14, 15,19

α-$(C_{10}H_7.SO_3)_2Ba.1\frac{1}{2}H_2O$. Merz schreibt dem Salze $1\,H_2O$[11]) zu. Weiße Krystalle, die auch nach dem Trocknen Analysen für $1\frac{1}{2}\,H_2O$ geben.

0,3303, 0,7188, 0,3394 g Subst.: 0,1319, 0,2898, 0,1375 g $BaSO_4$.

Ber. Ba 23,74 Gef. Ba 23,50, 23,73, 23,84

Die zweite und dritte Analyse wurde nach Austrocknen bei 60° C ausgeführt.

β-$(C_{10}H_7.SO_3)_2Be.6H_2O$.[2]) Weiße, glänzende Blättchen.

1,3181, 1,9698 g Subst.: 0,2361, 0,3536 g $Be_2P_2O_7$. — 0,6009 g Subst.: 0,0284 g BeO.

Ber. Be $1,69_8$ Gef. Be $1,68_5$, $1,68_6$, $1,70_4$

0,9208. 0,8353 g Subst.: 0,1884, 0,1707 g H_2O.

Ber. H_2O 20,34 Gef. H_2O 20,46, 20,43

0,2459, 0,1609 g Subst.: 0,0296, 0,0193 g S.

Ber. S 12,07 Gef. S 12,02, 12,00

Der Rückstand nach Wasserbestimmung:

0,7324, 0,6646 g Subst.: 0,1095, 0,0997 g S.

Ber. (für wasserfreies Salz) S 15,15 Gef. S 14,95, 15,01

---

[11]) Merz, Chem. Zentralbl.: nach Beilsteins Handb. S. 156, Bd. XI.

β-$(C_{10}H_7.SO_3)_2Mg.6H_2O$.[2]) F. Ephraim und A. Pfister[1]) schreiben ihm $4H_2O$ zu, aber später beschreiben F. Ephraim und E. Seger[7]) das Hexahydrat. Farblose, beständige Krystalle. Unser Salz ist ein Hexahydrat.

0,4972, 0,3484 g Subst.: 0,1104, 0,0768 g $MgSO_4$.

Ber. Mg 4,45 Gef. Mg 4,48, 4,45

Übersicht der Hydrate der beschriebenen Salze

	Be	Mg	Zn	Cd	Ca	Sr	Ba
$C_6H_5.SO_3H$	**6**	**6**	6	**6**	1	1	1
p-$CH_3.C_6H_4.SO_3H$	**6**	6	6	6	4	1	0
p-$C_2H_5.C_6H_4.SO_3H$	**6**	**6**	**6**	**6**	0	1	0
p-$Cl.C_6H_4.SO_3H$	**6**	**6**	**6**	2	0	1	1
p-$Br.C_6H_4SO_3H$	**6**	**6**	**6**	2	2	2	0
p-$J.C_6H_4.SO_3H$	—	**6**	**6**	**6**	0	1	0
p-$OH.C_6H_4.SO_3H$	**6**	8	8	4	6	5	3
p-$NH_2.C_6H_4.SO_3H$	—	**6**	2	2	3	$3^1/_2$	$3^1/_2$
1,2,4-$CH_3.NO_2.C_6H_3.SO_3H$	9	8	8	9	6	2	1
6,3,1-$Cl.NO_2.C_6H_3.SO_3H$	8	8	9	9	8	1	0
α-$C_{10}H_7.SO_3H$	4	6	6	6	$^1/_2$	1	$1^1/_2$
β-$C_{10}H_7.SO_3H$	**6**	**6**	**6**	**6**	1	1	1

Aus der Tabelle, in der mit fettgedruckten Ziffern die Anzahl der Krystallwassermoleküle der von uns hergestellten oder nur analysierten Salze bezeichnet ist, geht folgendes hervor:

1. Der Krystallwassergehalt ist desto größer, je größere Räumigkeit bei den Anionen zu erwarten ist. Dies gilt besonders für Methylnitro- und Chlornitro–Sulfonate; darauf haben schon F. Ephraim[12]) und P. Pfeiffer hingewiesen. P. Pfeiffer[2]) sagt: „Koordinativ sechswertiges Beryllium ist sonst noch nicht mit Sicherheit bekannt. Daß diese Zahl trotz des recht kleinen Atomvolumens des Berylliums hier auftritt, wird wohl in erster Linie durch die Weiträumigkeit der Sulfosäurereste verursacht[12]); diese hüllen im Krystallgitter die Beryllumatome in relativ großem Abstand ein und bilden so einen Hohlraum, in welchem Platz für eine größere Zahl von Wassermolekülen ist."

2. Die Anzahl der Krystallwassermoleküle ist bei den Be-, Mg-, Zn- und Cd-Salzen überwiegend größer als bei den

[12]) F. Ephraim, Ber. 51, 644 (1918).

Ca-, Sr-, Ba-Salzen; Ausnahme bildet dabei $(Cl.NO_2.C_6H_3.SO_3)_2Ca.8H_2O$ und weiter Zn- und Cd-Aminobenzolsulfonate, die einen geringeren Wassergehalt als entsprechende Ca-, Sr-, Ba-Salze besitzen. Ebenso bilden Ausnahme $(OHC_6H_4SO_3)_2Cd.4H_2O$ und $(C_{10}H_7SO_3)_2Be.4H_2O$, die nur $4H_2O$ enthalten.

3. Bei den Berylliumsalzen, abgeleitet von der Methylnitro- und Chlornitro–Benzolsulfosäure, geht aus der Analyse die Koordinationszahl 8, bzw. 9 hervor.

4. Bei den Ca-, Sr-, Ba-Salzen kann man, bis auf einige Ausnahmen, Krystallwasserverlust in der Reihe Ca, Sr, Ba beobachten.

P. Pfeiffer und seine Mitarbeiter vermehren in ihrer Abhandlung „Die Stellung von Beryllium und Magnesium im periodischen System der Elemente“ [7]) die Gründe, welche für die Zuständigkeit von Be und Mg zur Untergruppe Zn und Cd zeugen, um die große Ähnlichkeit des Verhaltens dieser 4 Elemente in der koordinativ theoretischen Beziehung.

Man sieht aus unseren Resultaten, daß wir bei den Salzen der chemisch verwandten Säuren in der Anzahl von den Krystallwassermolekülen nicht immer dieselbe Zahl finden. Es ist zu erwarten, daß in einer Reihe von Säuren, die voneinander chemisch mehr abweichen, Abweichungen in dem Krystallwassergehalt ihrer Salze desto öfters auftreten werden, je mehr abweichendes Verhalten die Säuren besitzen werden.

Wir erfüllen hiermit zugleich die angenehme Pflicht, dem Herrn Prof. Dr. B. Kužma für seine wertvollen Ratschläge unseren besten Dank auszusprechen.

Mitteilung aus dem Laboratorium für organische Chemie der Universität Cluj (Klausenburg)

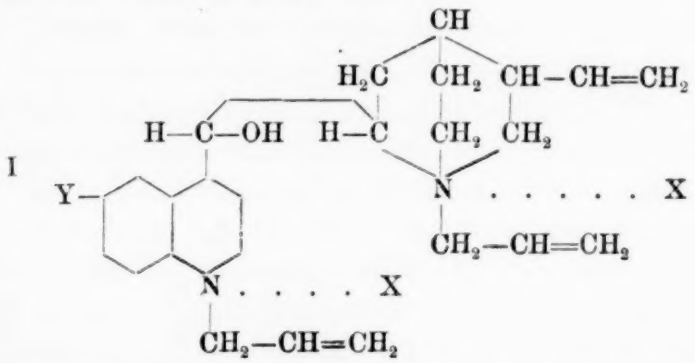
Synthesen in der Homoneurinreihe, III[1])

Homoneurine der Chinaalkaloide als qualitative Reagenzien für Jodionen

Von **Eugen Macovski, Alexandru Silberg, Eugen Ramonțianu** und Frl. **Elena Crăciunescu**

(Eingegangen am 11. Dezember 1933)

In einer früheren Mitteilung[1]) wurden Darstellung und Eigenschaften der Chinaalkaloid-dihomoneurine beschrieben. Diese Verbindungen (I) entstehen durch Einwirkung von Allylhalogeniden auf Chinin, Chinidin ($Y = O.CH_3$), Cinchonin und Cinchonidin ($Y = H$), ($X = Br$ bzw. J).



Die Bromide der Chinaalkaloidhomoneurine sind weiße, in Wasser leicht lösliche Verbindungen, während die betreffenden Jodide gelb und in Wasser viel weniger löslich sind.

Deshalb können die Chinaalkaloidhomoneurinbromide als Reagenzien für Jodionen verwendet werden. Ihre wäßrigen

[1]) II. Mitteilung: E. Macovski u. Al. Silberg, dies. Journ. [2] **135**, 237 (1932).

Lösungen geben mit Jodionen gelbe, krystalline, im Reagenzüberschuß ziemlich schwer lösliche Niederschläge, die aus den betreffenden Jodiden bestehen.

In dieser Hinsicht wurden Bromide des Chinin-dihomoneurins $C_{26}H_{34}O_2N_2Br_2.3H_2O$ (I, Y = O.CH_3; X = Br) und Cinchonin-dihomoneurins $C_{25}H_{32}ON_2Br_2$ (I, Y = H; X = Br) untersucht.

Diese Verbindungen können bequem und mit guten Ausbeuten dargestellt werden, wenn man alkoholische Lösungen der Alkaloide und des Allylbromids in zugeschmolzenen Reagenzgläsern auf 100° (siedendes Wasserbad) einige Zeit erhitzt.[1])

Als Reagenzien kann man ihre 3—10% wäßrigen Lösungen verwenden.

Die Empfindlichkeit der Reaktionen ist die folgende: Jodionen lassen sich in den Konzentrationen bis N/20 (6 mg/ccm) mit Chinin-dihomoneurin-bromid und bis N/40 (3 mg/ccm) mit Cinchonin-dihomoneurin-bromid nachweisen.

Die abfiltrierten, mit wenig Wasser gewaschenen, gelben Niederschläge zeigen natürlich einen zu tiefen Schmelzpunkt als der den reinen Jodiden entsprechenden. Dieser läßt sich aber gewöhnlich durch einmaliges Umkrystallisieren aus Äthylalkohol auf die bekannte Höhe steigern.

Mit Chlor-, Brom- und Cyanionen geben diese Reagenzien keine schwer löslichen Verbindungen.[2])

Nach unserer Erfahrung ist die Eigenschaft der wasserlöslichen Salze der Chinaalkaloid-homoneurine, mit den Jodionen im Wasser schwer lösliche Salze zu bilden, bei vielen ähnlich gebauten Verbindungen dieser Alkaloide zu finden. Die Löslichkeit in Wasser der entsprechenden Jodide kann durch das Benzoylieren des Alkaloidhydroxyds vermindert werden, wodurch eine Steigerung der Empfindlichkeit der Jod-

---

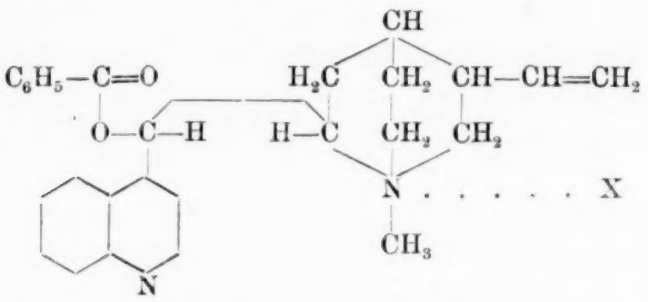
[1]) Die Synthese nach dieser Methode scheint bequemer zu sein als die in voriger Mitteilung (vgl. Anm. 1, S. 254) beschriebene.

[2]) Von der I. analytischen Gruppe der Anionen (vgl. Treadwell, Lehrbuch der analytischen Chemie, Bd. I) geben nur die Rhodanionen, außer Jodionen, mit diesen Reagenzien schwer lösliche Verbindungen (spätere Mitteilung).

reaktion hervorgerufen wird. Das ist aus dem folgenden Beispiel ersichtlich:

Das Benzoyl-cinchonin-monomethyl-bromid $C_{27}H_{29}O_2N_2Br$ (II, X=Br)[1]) reagiert 20mal empfindlicher mit Jodionen als das Chinin-dihomoneurin-bromid. Diese Verbindung erlaubt den Nachweis der Anwesenheit von Jodionen bis auf die Verdünnungen von N/400 (0,3 mg/ccm).

II



Es entsteht ein weißer, krystallinischer, in Wasser — besonders im Reagenzüberschuß — schwer löslicher Niederschlag, welcher aus dem Benzoyl-cinchonin-monomethyl-jodid $C_{27}H_{29}O_2N_2J$ (II, X=J) besteht.[1])

Die bisherigen Beobachtungen berechtigen uns zu hoffen, quantitative und selektive Reagenzien für Jodionen finden zu können.

Versuchsteil

Chinin-dihomoneurin-bromid (Chinin-di-bromallylat)

$C_{26}H_{34}O_2N_2Br_2.3H_2O$ (I, Y=O.CH_3; X=Br)

1 g Chinin (freie Base) und 1,5 g Allylbromid werden in 5 ccm Äthylalkohol gelöst, in ein Reagenzglas eingeschmolzen und während 30—45 Minuten im siedenden Wasserbade auf 100° erhitzt. Das nach dem Erkalten krystallisierende Chinin-dihomoneurin-bromid wird abfiltriert, mit wenig Alkohol gewaschen und getrocknet. Schmelzpunkt der rohen Verbindung:

---

[1]) Das Benzoyl-cinchonin-monomethyl-bromid und das entsprechende Jodid wurden im Jahre 1893 von E. Léger durch die Anlagerung von Methylbromid bzw. Methyljodid an das Benzoyl-cinchonin dargestellt. Vgl. Bull. Soc. chim. (3) **9**, 718 (1893) und Compt. rend. **117**, 112 (1893).

zwischen 125—135° u. Zers. — Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol steigt der Schmelzpunkt auf 145—147° u. Zers. (gelbgrüne Färbung und Gasentwicklung). Die Substanz enthält 3 Mol. Wasser und ist rein genug, um für Jodionenreaktion verwendet zu werden.

5,206 mg Subst.: 9,459 mg CO_2, 3,156 mg H_2O. — 0,1276 g Subst. verbrauchen 8,34 ccm 0,05 n-$AgNO_3$ (nach Volhard).

$C_{26}H_{34}O_2N_2Br_2.3H_2O$	Ber. C 50,30	H 6,50	Br 25,78
	Gef. „ 49,56	„ 6,78	„ 26,13

Als Reagens für Jodionen wird 5—7% wäßrige Lösung dieser Verbindung verwendet. Die Reaktion ist qualitativ bis auf die Verdünnungen von N/20 der Jodionen empfindlich.

Durch das entsprechende Verdünnen mit Wasser, sowie durch Erhitzen werden die Niederschläge wieder gelöst.

Die wäßrigen, konz. Lösungen von KCl, KBr und KCN geben mit diesem Reagens unter denselben Bedingungen keine Fällungen. Auch die gesättigten Lösungen von KCl und KCN reagieren nicht. Nur im Falle der gesättigten KBr-Lösung kann man die Abscheidung einer weißen, krystallinen Verbindung beobachten: das ist das Chinin-dihomoneurin-bromid, das aus seiner Lösung durch den Überschuß von Bromionen „ausgesalzen" ist; einige Tropfen Wasser lösen es wieder.

Mit der gesättigten K_4FeCy_6-Lösung entsteht kein Niederschlag, die Lösung wird aber rot.

Mit der gesättigten K_3FeCy_6-Lösung bildet sich eine gelbe Fällung, die sich sofort wieder löst.

Nur mit KCNS wird eine, besonders im Reagenzüberschuß, schwerlösliche Verbindung gebildet, welche später untersucht wird.

Chinin-dihomoneurin-jodid (Chinin-di-jodallylat),

$C_{26}H_{34}O_2N_2J_2.3H_2O$ (I, Y = O.CH_3; X = J)

Der durch die Einwirkung von Jodionen auf das Chinin-dihomoneurin-bromid erhaltene, gelbe, krystallinische Niederschlag ist das Chinin-dihomoneurin-jodid. Abfiltriert und getrocknet, schmilzt es gegen 140° u. Zers.; nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol Schmp. 152—153° u. Zers. (rote Färbung und Gasentwicklung).

4,997, 5,604 mg Subst.: 7,879, 8,943 mg CO_2, 2,400, 2,502 mg H_2O.

$C_{26}H_{34}O_2N_2J_2.3H_2O$	Ber. C 43,68	H 5,64
	Gef. „ 43,00, 43,52	„ 5,37, 5,00

In reinem Wasser ist diese Verbindung ziemlich löslich.

Cinchonin-dihomoneurin-bromid (Cinchonin-di-bromallylat), $C_{25}H_{32}ON_2Br_2$ (I, Y = H; X = Br)

Man verfährt genau wie bei der Darstellung der entsprechenden Chininverbindung. Nur soll das Erhitzen auf 100° längere Zeit: 3—4 Stunden, dauern.

Die so erhaltene Verbindung (ohne Umkrystallisieren) schmilzt bei 232° u. Zers. (schwarze Färbung und Gasentwicklung), und ist reiner als das, nach der anderen Methode dargestellte Derivat, das gegen 222° u. Zers. schmolz.[1])

5,203, 5,090 mg Subst.: 10,41, 10,307 mg CO_2, 2,735, 2,875 mg H_2O.

$C_{25}H_{32}ON_2Br$	Ber. C 55,95	H 6,01
	Gef. „ 54,57, 55,23	„ 5,88, 6,32

Als Reagens für Jodionen wird 5—7 % wäßrige Lösung dieser Verbindung verwendet. Die Reaktion ist qualitativ bis auf die Verdünnungen von N/40 der Jodionen empfindlich.

Der gelbe Niederschlag geht durch Verdünnen mit Wasser, sowie durch Erhitzen wieder in Lösung.

Das Verhalten gegen wäßrige Lösungen von KCl, KBr, KCN usw. ist mit jenem des Chinin-dihomoneurinbromids analog.

Cinchonin-dihomoneurin-jodid (Cinchonin-di-jodallylat), $C_{25}H_{32}ON_2J_2$ (I, Y = H; X = J)

Der gelbe, krystallinische, durch die Einwirkung von Jodionen auf das Cinchonin-dihomoneurin-bromid erhaltene Niederschlag, ist das entsprechende Jodid. Abfiltriert und getrocknet schmilzt es bei 240° u. Zers.; nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol, Schmp. 247—250° u. Zers.

5,085, 5,297 mg Subst.: 8,782, 9,154 mg CO_2, 2,408, 2,403 mg H_2O. — 6,1675 mg Subst.: 0,275 ccm N (22°, 730 mm).

$C_{25}H_{32}ON_2J_2$	Ber. C 47,60	H 5,12	N 4,46
	Gef. „ 47,10, 47,13	„ 5,30, 5,08	„ 4,86

[1]) Vgl. dies. Journ. [2] **135**, 243 (1932).

Diese Verbindung ist mit der, durch Anlagerung von Allyljodid an Cinchonin erhaltenen Substanz, identisch.[1])

Benzoyl-cinchonin, $C_{26}H_{26}O_2N_2$

wurde nach der Z. Skraupschen Vorschrift, durch die Einwirkung von Benzoylchlorid auf das Cinchonin (freie Base) in Benzol, dargestellt.[2])

Benzoyl-cinchonin-monomethyl-bromid,
$C_{27}H_{29}O_2N_2Br$ (II, X = Br)

Die Verbindung wird nach E. Léger dargestellt.[3]) Aus wenig Wasser umkrystallisiert, schmilzt sie bei 238—240° u. Zers.

0,2003 g Subst. verbrauchen 7,90 ccm 0,05 n-$AgNO_3$ (nach Volhard).

$C_{27}H_{29}O_2N_2Br$ Ber. Br 16,21 Gef. Br 15,77

Als Reagens für Jodionen kann man eine 3prozent. wäßrige Lösung dieser Verbindung verwenden.

Die Reaktion ist etwa 20mal empfindlicher als beim Chinin-dihomoneurin-bromid; man kann also Jodionen bis auf die Konzentrationen von N/400 nachweisen.

1 ccm KJ	N/10	+ 2 Tropf.	Reagens:	es entsteht sofort weiße, reichliche Fällung.
1 „ „	N/100	+ 2 „	„	bald entsteht ein weißer Niederschlag.
1 „ „	N/200	+ 2 „	„	mit Glasstab gerieben gibt es gleich eine weiße Fällung.
1 „ „	N/400	+ 2 „	„	nach dem Reiben wird die Lösung trübe; nach einiger Zeit bildet sich eine kleine Menge weißer Krystalle.
1 „ „	N/500	+ 2 „	„	fast keine Reaktion.

Gegen wäßrige Lösungen von KBr ist dieses Reagens empfindlicher als die vorher beschriebenen Homoneurine. Wenn jedoch die Konzentration von Bromionen nicht zu groß ist, werden nur Jodionen aus der Lösung niedergeschlagen.

---

[1]) Vgl. dies. Journ. [2] **135**, 242 (1932).
[2]) Z. Skraup, Monatsh. f. Chem. **16**, 163 (1895).
[3]) Vgl. Anm. 1, S. 256.

Benzoyl-cinchonin-monomethyl-jodid, $C_{27}H_{29}O_2N_2J$ (II, X = J)

Der, durch die Einwirkung von Jodionen auf das Benzoyl-cinchonin-monomethyl-bromid erhaltene, weiße, krystallinische Niederschlag besteht aus dem betreffenden Jodid.

In kaltem Wasser sehr wenig löslich und mit dem von E. Léger[1]) dargestellten Derivat identisch.

Schmelzpunkt gegen 247° u. Zers.; nach Umkrystallisieren aus Alkohol: Schmp. 249° u. Zers.

4,76 mg Subst.: 10,50 mg CO_2, 2,38 mg H_2O.

$C_{27}H_{29}O_2N_2J$	Ber. C 59,97	H 5,41
	Gef. „ 60,16	„ 5,59

[1]) Vgl. Anm. 1, S. 256.

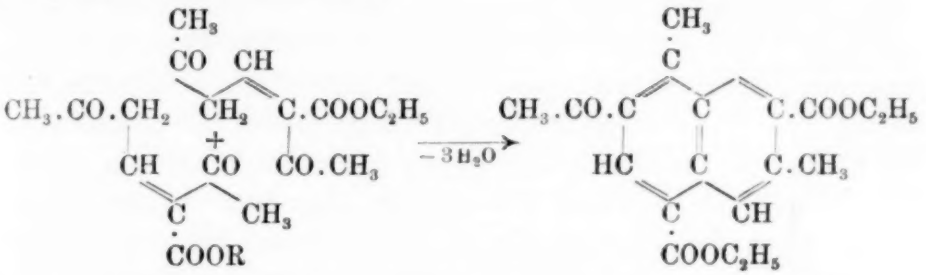
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

Derivate des 1,6-Dimethyl-naphthalins

Von **Franz Feist**

(Eingegangen am 12. Dezember 1933)

Die Totalsynthese eines Naphthalinderivates, bei welcher beide Benzolkerne gleichzeitig aufgebaut werden, nämlich die eines Aceto-1,6-dimethyl-naphthalin-dicarbonsäureesters aus Methenyl-bis-acetessigester[1])



erwies die Identität dieser Verbindung mit dem von Liebermann gefundenen „Nebenprodukt" der Claisenschen Xanthophansäure-Synthese.[2]) Dies „Nebenprodukt" war durch Abbau von mir und Mitarbeitern[1]) als Derivat des 1,6-Dimethyl-naphthalins erkannt worden. Ich hatte darauf den Wunsch, dieselbe Verbindung vom 1,6-Dimethyl-naphthalin aus mit Hilfe der Methoden aufzubauen, welche seitdem für Synthesen ar. Aceto-kerncarbonsäuren $CH_3.CO–(Ar.)–COOH$ ausgebildet wurden.[3]) Es handelte sich also darum, entweder in 1,6-Dimethyl-naphthalin zuerst zwei Bromatome im Kern einzuführen, dann zu acetylieren und schließlich die zwei Bromatome durch

[1]) F. Feist, Janssen u. Chen, Ber. **60**, 449 (1927).
[2]) Literatur vgl. Ber. **59**, 2958 (1926).
[3]) F. Feist, Ann. Chem. **496**, 99 (1932).

Carboxyle zu ersetzen[1]) (Methode A) oder umgekehrt erst Aceto-dimethyl-naphthalin zu bereiten und dies über das Dibromid in die Dicarbonsäure überzuführen (Methode B).

A. $C_{10}H_6(CH_3)_2 \rightarrow C_{10}H_4Br_2(CH_3)_2 \rightarrow C_{10}H_3Br_2(CH_3)_2 . CO . CH_3$

$C_{10}H_3(COOH)_2(CH_3)_2 . CO . CH_3$

B. $C_{10}H_6(CH_3)_2 \rightarrow C_{10}H_5(CH_3)_2 . CO . CH_3 \rightarrow C_{10}H_3(CH_3)_2Br_2 . CO . CH_3$

Die völlige Lösung der Aufgabe konnte nicht erreicht werden, da schon die Bromierungen in beiden Reihen jeweils — je nach den Versuchsbedingungen — Gemische verschieden hoch bromierter Produkte ergaben, aus welchen der weitere Aufbau der gewünschten Dicarbonsäure nicht möglich war. Es möge daher hier nur kurz über die gesammelten Erfahrungen berichtet werden.

Die Bromierung des 1,6-Dimethyl-naphthalins in der Kälte ergibt — je nachdem ob mit oder ohne Lösungsmittel, mit oder ohne Katalysator gearbeitet wird — entweder nebeneinander zwei isomere Dibromderivate (Schmp. 134,5 bzw. 64°) oder ein Tribromid (Schmp. 115°) und ein Tetrabromid (Schmelzpunkt 181°). In allen diesen Derivaten stehen die Bromatome im Kern; sie sind beständig gegen kochende Alkalilauge.

Direkte Bromierung des Naphthalins und seiner Homologen führt die Bromatome in α-Stellungen; beim 1,6-Dimethyl-naphthalin wird — nach de Barry Barnett[2]) — zuerst in 4-Stellung substituiert, was übrigens von ihm nicht scharf bewiesen wurde. Die zu den beiden Methylgruppen o- und p-ständigen α-Stellen sind gewiß von vornherein bevorzugt, so daß ein zweites eintretendes Bromatom am wahrscheinlichsten in 5-Stellung tritt, sonst nur die Position in 8 einnehmen könnte. Nun entstehen — unter bestimmten Bedingungen (vgl. Versuchsteil) — nebeneinander zwei Dibromide, die demnach als 4,5- und 4,8-Dibrom-1,6-dimethyl-naphthaline anzusprechen sind. Bromiert man diese in Wasser weiter, oder nimmt man die Bromierung von vornherein in Wasser vor oder auch in Chloroform in Gegenwart von Eisen, so erhält man ein einziges

[1]) Nach der Methode von Rosenmund u. Struck, Ber. **52**, 1385 (1919).

[2]) Journ. chem. Soc., London **1933**, 22.

Tribromid, für welches daher nur die Konstitution 4,5,8-Tribrom-1,6-dimethyl-naphthalin in Betracht kommen kann. — Daneben wurde unter bestimmten Umständen ein ebenfalls alkalibeständiges Tetrabromid gefaßt, dessen viertes Bromatom eine Orthostellung zu einer Methylgruppe — also in 2 oder 7 — einnehmen muß.

Weder das Tribromid noch das Tetrabromid lassen sich acetylieren. Die Acetylgruppe müßte dabei zwangsweise in eine β-Stellung treten.

Versuchsteil

Dibrom-1,6-dimethyl-naphthaline

Unverdünntes Brom (14 g) reagiert mit 1,6-Dimethyl-naphthalin (7 g) bei Eiskühlung ziemlich langsam, momentan aber bei Zugabe einer Messerspitze Eisenpulver. Am nächsten Tag wird die Masse in Äther aufgenommen, mit verdünntem Alkali und Wasser gewaschen und das aus dem Äther hinterbleibende Öl (14 g) destilliert, wobei die Hauptmenge bei 162—210°/5 mm übergeht und innerhalb eines Tages reichlich Krystalle abscheidet. Diese, mit Petroläther tüchtig gewaschen, lösen sich gut in warmem Alkohol, Petroläther, Eisessig. Aus letzterem umgelöst, schmilzt die Verbindung bei 134,5° und erwies sich als Dibromderivat.

0,1468 g Subst.: 0,1754 g AgBr.

$C_{12}H_{10}Br_2$ Ber. Br. 50,96 Gef. Br 50,85

Die Petroläther-Mutterlauge wurde vorsichtshalber nochmals mit Brom und Eisen behandelt, wobei HBr entwich, und nach 1tägigem Stehen aufgearbeitet und destilliert:

Fraktionen: 190—195; 195—220; 220—230°. Die höchste Fraktion wird rasch fest. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig hat sie den konstanten Schmp. 62—64° und ist isomer mit obigem Dibromid.

0,0949 g Subst.: 0,1141 g AgBr.

Ber. Br 50,96 Gef. Br 51,16

Welches der beiden Dibromverbindungen die 4,5- und die 4,8-Dibromverbindung des Dimethyl-naphthalins ist, bleibt unentschieden.

4,5,8-Tribrom-1,6-dimethyl-naphthalin

10 g Brom wurden mit 30 ccm Chloroform und etwas Eisenpulver versetzt und bei 0° 2 g Dimethyl-naphthalin in 20 ccm Chloroform zugefügt. Nach 4tägigem Stehen war die HBr-Entbindung beendet. Nach Ausschütteln mit wenig Wasser wurde der breiig-krystallinische Chloroformrückstand mehrfach mit Eisessig ausgekocht. Aus den Auszügen krystallisieren zu Knöllchen vereinigte Nadeln vom Schmp. 115—116°. Die Eisessig–Mutterlauge, vom Lösungsmittel durch Vakuumdestillation befreit, ergab ein hauptsächlich bei 227°/10 mm übergehendes, helles Öl, das alsbald erstarrte und nur etwas tiefer schmolz (107—108°) als das reine Tribromid. Bei der Analyse gab es denselben Bromgehalt.

0,0845 g Subst. (Schmp. 115—116°), 0,1143 g Subst. (Schmp. 107° bis 108°); 0,1213 g bzw. 0,1642 g AgBr.

$C_{12}H_9Br_3$ Ber. Br 61,06 Gef. Br 61,09, 61,13

Dasselbe Tribromid bildet sich, wie gesagt, wenn man die Mutterlauge der Dibromide (vgl. oben) in Wasser weiter bromiert oder das Dimethyl-naphthalin in wäßriger Suspension mit Brom behandelt:

1 g Dimethyl-naphthalin in 10 ccm Wasser verteilt wurde unter Umschütteln bei Eiskühlung mit Brom versetzt, wobei anfangs Entfärbung und schwache HBr-Entwicklung eintritt. Nach Zugabe von 5 g Brom ($3Br_2$ entspr. 3,06 g) trat plötzlich unter Aufbrausen starke HBr-Entwicklung ein. Nach nochmaligem Zusatz von 1,5 g Brom blieb die Braunfärbung bestehen. Das ölige Produkt erstarrt bald im Wasser, wurde durch Waschen mit Äther von Br, HBr und eventuell Ausgangsmaterial befreit und wurde so in weißen, in Alkohol leicht, in Äther schwerlöslichen Nadeln erhalten, die aus Eisessig umgelöst bei 115° schmolzen (0,85 g).

0,1283, 0,0890 g Subst.: 0,1836, 0,1282 g AgBr.

$C_{12}H_9Br_3$ Ber. Br 61,06 Gef. Br 60,90, 61,30

Mischschmelzpunkt mit Dibromverbindung (Schmp. 134,5): 90—100.

Auch wenn die Destillate der Mutterlaugen der Dibromide unter Wasser mit Brom im Überschuß versetzt werden, erfolgt lebhafte Reaktion (Kühlung) und es bildet sich ein Krystall-

kuchen, der filtriert, mit Wasser durchknetet, von Brom befreit und beim Verrühren mit Äther als Krystallmehl erhalten wird. Schmp. 115°.

Tetrabrom-1,6-dimethyl-naphthalin

Bei weiterer Bromierung des noch öligen Tribromids unter Wasser erzielt man ein krystallisiertes Produkt, ebenfalls schwerlöslich in Äther, das aus Eisessig in verfilzten weißen Nädelchen vom Schmp. 180—181° herauskommt und sich als Tetrabromid des 1,6-Dimethyl-naphthalins erweist.

0,0714 g Subst.: 0,1136 g AgBr.

$C_{12}H_8Br_4$ Ber. Br 67,79 Gef. Br 67,71

Die Substanz ist unlöslich in Soda und heißer Natronlauge und bleibt auch bei längerem Kochen mit 50 prozent. Kalilauge unverändert.

Weder das Tribromid (in Nitrobenzol), noch das Tetrabromid (in CS_2) lassen sich nach Friedel-Crafts in eine Acetylverbindung, worin die Acetylgruppe eine β-Stellung einnehmen müßte, verwandeln. Das unverändert wiedergewonnene Tribromid wurde analysiert.

0,0692 g Subst.: 0,0991 g AgBr.

Ber. Br 60,94 Gef. Br 61,06

Acetylierung des 1,6-Dimethyl-naphthalins und nachfolgende Bromierung

Monoacetyl-1,6-dimethyl-naphthalin. Einerlei ob man Dimethyl-naphthalin in CS_2 oder Nitrobenzol mit 1 oder 2 Mol. Acetylchlorid und 1 oder 2 Mol. $AlCl_3$ behandelt, man erhält stets nur eine Monoacetylverbindung Schmp. 43°. Am besten verfährt man so, daß man Dimethyl-naphthalin (20 g) mit pulverisiertem Aluminiumchlorid (20 g) mischt und im Lauf $^1/_2$ Stunde unter dauerndem Schütteln und Kühlen mit Eis—Kochsalzgemisch eine Lösung von 15 g Acetylchlorid in 50 g Nitrobenzol zugibt. Bei lebhafter Reaktion wird das anfänglich braune Gemisch nach $^1/_2$ Stunde grün. Man läßt über Nacht stehen, gießt auf Eis und destilliert das in Äther oder Benzol aufgenommene Öl im Vakuum, wobei die Hauptmenge zwischen 190—230°/18 mm übergeht und rasch erstarrt. Das Produkt

ist in den üblichen Lösungsmitteln leichtlöslich und wird zur Analyse aus sehr wenig Petroläther umkrystallisiert. Schmp. 43°, Ausbeute 11,4 g.

0,1257 g Subst.: 0,3874 g CO_2, 0,0828 g H_2O.

$C_{14}H_{14}O$ Ber. C 84,85 H 7,07
Gef. „ 84,05 „ 7,39

Bei der Behandlung dieser Substanz (1 g) mit Brom (2 g) in Chloroform in Gegenwart von wenig Eisenpulver traten erst nach längerer Zeit HBr-Nebel auf und es ließ sich nur ein zähes Öl isolieren, das im Hochvakuum unter partieller Verkohlung als dunkel gefärbtes Öl überging und nicht krystallisierte. Dagegen erhält man beim Bromieren der Substanz (1 g) in Wasser mit 3,5 g = 4 Mol. Brom ein festes Produkt, das aus Chloroformlösung als dunkles Öl hinterbleibt. Dies wird, mit Alkohol gekocht, krystallinisch, wird abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und aus Eisessig umgelöst. Schmp. 183—184°. Es liegt ein Tetrabromderivat der Acetylverbindung vor.

0,0802 g Subst.: 0,1166 g AgBr.

$C_{14}H_{10}OBr_4$ Ber. Br 62,25 Gef. Br 61,87

Ein Teil der Bromatome ist nicht am Kern sondern in der Acetylgruppe gebunden, denn beim Kochen mit Alkali wird Alkalichlorid gebildet. Für die geplante Synthese ist diese Substanz daher nicht verwendbar.

Chlorierung des Acetyl-1,6-dimethyl-naphthalins

Entsprechend den früher dargelegten Erfahrungen[1]) ließen sich im Acetyl-dimethyl-naphthalin durch Chlor in der Hitze gleichzeitig die Wasserstoffatome der Methylgruppen und der Acetylgruppe durch insgesamt 9 Chloratome ersetzen. Im Licht der Quecksilber-Quarzlampe nahm die Acetylverbindung (20 g) beim Chloreinleiten bis zur Gewichtskonstanz bei einer bis auf 240° gesteigerten Temperatur in 30 Stunden die dem Eintritt von 9 Chloratomen entsprechende Chlormenge auf.[2]) Das erkaltete Produkt, aus Äther umgelöst, geht im Vakuum

[1]) Vgl. Anmerkung 3, S. 261.

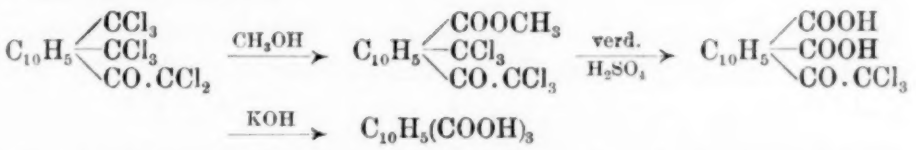
[2]) Es empfiehlt sich nicht, hierbei Trichlorbenzol als Lösungsmittel zuzusetzen, da dies zum Teil in Hexachlorbenzol (Schmp. 223°, gef. Cl 75,02, ber. Cl. 74,72) verwandelt wird, welches bei der Aufarbeitung sehr stört.

(5 mm) größtenteils bei 244—250° über und erstarrt zu einem klaren, goldgelben Harz, welches nicht krystallisiert. Die Analysenwerte stimmen auf das erwartete Perchlorid $C_{10}H_5(CCl_3)_2.Co.CCl_3$.

0,1866 g Subst.: 0,2237 g CO_2, 0,0157 g H_2O. — 0,1175 g Subst.: 0,2994 g AgCl.

$C_{14}H_5OCl_9$	Ber.	C 33,07	H 0,98	Cl 62,80
	Gef.	„ 32,68	„ 0,94	„ 62,95

Versuche, dies Perchlorid stufenweise zu verseifen im Sinne des Schemas:



(wie es seinerzeit bei den Perchloriden des Aceto-m- (und p-) xylols gelang), führten nicht zu den erhofften Säuren. Die Substanz blieb größtenteils unverändert. — Energische Verseifung mit konz. Schwefelsäure bei 140° lieferte, neben unzersetzter Substanz, nur flockige, amorphe saure Stoffe, die sich auch nicht in krystallisierende Methylester überführen ließen.

Lediglich beim Erhitzen des Harzes (10 g) mit (120 g = 5 mal 9 Mol) Kali im Autoklaven 8 Stunden auf 170° ließ sich eine Säure, Schmp. 222°, isolieren, die aber nicht die erwartete Naphthalintricarbonsäure war, sondern wahrscheinlich durch Zerstörung des acetylierten Benzolkerns entstandene Trimellithsäure.

Der Autoklaveninhalt wurde mit Chlorgas behandelt bis er Permanganat nicht mehr reduzierte; nach Ansäuern mit berechneter Menge Salzsäure wurde filtriert, dann mit 2 Liter Äther und dann noch mit insgesamt 750 ccm Essigester extrahiert. Letzterer Auszug wurde mit Wasser zur Verteilung gebildeter Essigsäure zur Trockne gedampft, der Rückstand mit Aceton und Tierkohle gekocht und der Extrakt mit den Ätherauszügen vereint nochmals mit Wasser und Kohle gekocht und eingedampft. Es blieb ein noch etwas hellbräunliches Pulver. Schmp. 222° unter Schäumen.

4,630 mg Subst.: 8,490 mg CO_2, 0,125 mg H_2O.

$C_9H_6O_6$	Ber.	C 51,4	H 2,9
	Gef.	„ 50,01	„ 3,00

Oxydation des Aceto-dimethyl-naphthalins mit Chromsäure und Eisessig zu Acetyl-1,6-dimethyl-naphthochinon

2 g Aceto-dimethyl-naphthalin wurden mit 6 g CrO_3 und 45 g Eisessig unter Rückfluß gekocht. Die Lösung schied auf Zusatz von 95 ccm Wasser eine gelbe krystallinische Substanz (0,6 g) ab, die in Äther und in Methanol löslich, in Wasser und Petroläther unlöslich ist und aus Methanol in guten kanariengelben Kryställchen vom Schmp. 150° herauskam. Bei 210° zersetzt sich die Verbindung unter Aufschäumen. Sie löst sich nicht in Soda, reduziert Permanganat ziemlich rasch, ammoniakalische Silberlösung dagegen nicht und gibt keine Färbung mit Eisenchlorid. In konz. H_2SO_4 löst sie sich orangegelb auf; mit Wasser verdünnt, wird die Färbung rosa.

4,809 mg Subst.: 12,940 mg CO_2, 2,290 mg H_2O.

$C_{14}H_{12}O_3$	Ber. C 73,68	H 5,27
	Gef. „ 73,38	„ 5,29

Da die Verbindung keine Säure und gelbgefärbt ist, ist die Bruttoformel nicht als die einer Dimethyl-naphthalin-glyoxylsäure $(CH_3)_2.C_{10}H_5.CO.COOH$, vielmehr als die eines Aceto-dimethyl-naphthochinons und die Verbindung ähnelt durchaus dem niedrigeren Homologen, dem Aceto-naphthochinon von Friedländer [Ber. **28**, 1955 (1895)].

Das Filtrat obiger Substanz wurde nach Zugabe berechneter Menge H_2SO_4 mit Dampf von Essigsäure befreit, wobei sich ein dunkelbrauner chromhaltiger Absatz ausschied, welchem heißer Methylalkohol noch geringe Mengen der gleichen, weniger reinen Substanz entzieht. — Aus dem wäßrigen Filtrat der Abscheidung ließen sich bloß wenige Tropfen einer Säure durch Äther extrahieren.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und der Justus-Liebig-Gesellschaft danke ich verbindlichst auch an dieser Stelle für gewährte Unterstützung, ebenso meinem Privatassistenten, Herrn Dr. Paul Schneider, für seine eifrige Mitarbeit.

Mitteilung aus dem Laboratorium für Lebensmittel- und Gärungschemie der Sächs. Technischen Hochschule Dresden

Zur Kenntnis des Kaffeeöles

Von **A. Heiduschka** und **R. Kuhn**

(Eingegangen am 5. Dezember 1933)

Nach Hilger[1]) besteht das Kaffeefett aus einem Gemische von Glyzerinestern der Ölsäure mit geringen Mengen Glyzerinestern der Palmitin- und der Stearinsäure bei einem Gehalte bis zu 7,5% an freier Ölsäure. Auch sonst noch finden sich verschiedene Angaben[2]) über das Kaffeebohnenöl, doch sind sie keineswegs erschöpfend und zum Teil widersprechend. Daher erschien es von besonderem Interesse, dieses Öl einer näheren Untersuchung zu unterziehen.

Zunächst wurden verschiedene Kaffeesorten im gerösteten und ungeröstetem Zustand mit Petroläther (D.A.B. 6) nach vorherigem Trocknen und möglichst weitgehender Zerkleinerung extrahiert. Um die geringen mitgelösten Mengen Coffein aus der Lösung zu entfernen, wurde sie längere Zeit auf etwa 0° abgekühlt und vom ausgeschiedenen Coffein abfiltriert. Der Petroläther wurde abgedunstet, das Fett mehrmals mit heißem Wasser gewaschen, erneut in Petroläther gelöst und filtriert,

[1]) Forschungsberichte über Lebensmittelchemie **1**, 42 (1891); Chem. Ztg. S. 776 (1895).

[2]) Ann. Chem. **23**, 93 (1837); **50**, 224 (1844); Monatsh. Chem. **31**, 1227ff. (1910); Annali del Labor. chim. delle Gabelle S. 213, 253 (1895); Ztschr. angew. Chem. S. 469 (1895); Vierteljahrsschrift über die Fortschritte auf dem Gebiete der Nahrungs- u. Genußmittel S. 361 (1895); Forschungsberichte über Lebensmittelchemie IV, 119; Chem. Ztg. Rz. S. 292 (1895); Hilger, Mitteilungen aus dem Pharm. Institut u. Labor. f. angew. Chem., Erlangen III; Ztschr. Unters. Nahrgsmitt. usw. **16**, 410 (1908); **18**, 616 (1909); Pharm. Weekblad **44**, 11880 (1907); Jahresber. über die Fortschritte der Chemie S. 251 (1910).

dann der Petroläther verdampft und der Rückstand getrocknet. Von dem so gewonnenen Fett wurden folgende Konstanten erhalten:

	Ungerösteter Kaffee	Gerösteter Kaffee
Siedepunkt	6,3°	—
Erstarrungspunkt	4,5°	—
Säuregrad	9,5	—
S. Z.	5,33	7,93
E. Z.	175,04	173,91
Refraktionszahl bei 25°	77,4	—
Unverseifbare Bestandteile	1,96	—
Hehnerzahl	96,95	—
R.-M.-Z.	0,08	—
Jodzahl	86,75	93,48
Glyzeringehalt	2,82	9,50
Neutralfett	95,22	93,95

Die weitere quantitative Untersuchung des Kaffeebohnenöles wurde in folgender Weise in Anlehnung an die Arbeiten von H. v. Meyer und A. Eckert[1]) durchgeführt:

75 g Kaffeefett (Petrolätherextrakt von ungerösteten Bohnen) wurden mit 3 Liter 50prozent. Alkohol und 11,5 g Lithiumoxyd $1^1/_2$ Stunden am Rückflußkühler gekocht. Dabei fielen Lithiumsalze aus, die abgetrennt wurden (Fraktion I). Das Filtrat wurde auf die Hälfte seines Volumens eingedampft und die sich abermals abscheidenden Krystalle abfiltriert (Fraktion II). Durch Ansäuern des hierbei resultierenden Filtrates mit Salzsäure entstand eine III. Fraktion.

Die Salze der Fraktion I ließen sich nach der bekannten Methode von Partheil und Ferié[2]) zerlegen in Carnaubasäure, Palmitinsäure und Stearinsäure.

Die Lithiumsalze der Fraktion II wurden in der Mutterlauge von Fraktion I gelöst. Darauf wurden die Lithiumsalze in die Bleiseifen mittels Bleiacetat verwandelt. Die Bleiseifen wurden abgesaugt und in einen Kolben soviel Benzol zugegeben, daß in der Wärme nicht alle fettsauren Salze gelöst wurden, dann wurde erhitzt, umgeschüttelt und über Nacht erkalten gelassen. Die ungelösten Bleisalze wurden mit Salzsäure zerlegt und die Fettsäuren gut gewaschen. Dann wurde

---

[1]) Jahresberichte über die Fortschritte der Chemie S. 251 ff. (1910); Monatsh. Chem. **31**, 1227 ff. (1910).

[2]) Arch. Pharm. **241**, 545 ff. (1903).

in alkoholischer Lösung mit Tierkohle erhitzt und die Fettsäuren mehrmals umkrystallisiert. Bei der Titration wurden folgende Werte erhalten:

Gramm	verbr. ccm	Säurezahl gef.	Säurezahl ber.	Mol.-Gew. gef.	Mol.-Gew. ber.
0,2233	6,70	217,09	219,10	258,46	256,20

Die aus der Fraktion II gewonnenen gesättigten Fettsäuren bestanden demnach aus fast reiner Palmitinsäure. Die Seifen der ungesättigten Fettsäuren wurden durch Schütteln mit verdünnter Salzsäure zerlegt. Nach dem Waschen wurde das Benzol abdestilliert und die Fettsäuren mit der Fraktion III vereinigt.

Zur Charakterisierung der ungesättigten Säuren (Fraktion III) wurde die Hexabromidprobe und die Elaidinprobe ausgeführt, und zwar wurde das Verfahren von Hehner und Mitchell[1]) angewendet, aber es wurde weder mit dem aus ungerösteten noch mit dem aus gerösteten Bohnen extrahierten Fett eine Abscheidung von Hexabromid festgestellt. Es war also anzunehmen, daß Säuren der Linolensäurereihe nicht vorhanden waren. Die Elaidinprobe ergab nach 3—4 Stunden langem Stehen eine teigige Masse, es konnte also das Vorhandensein von Ölsäure und Linolsäure, letztere in besonders großer Menge, angenommen werden.

Das für die quantitative Untersuchung verwendete Kaffeefett war aus ungerösteten Bohnen mit Petroläther extrahiert worden.

Zur Darstellung der Gesamtfettsäuren wurden etwa 10 g Fett mit 40 ccm 25 prozent. alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbade verseift. Nach beendeter Verseifung wurde der Alkohol völlig verjagt und die Seife in 100 ccm Wasser mit 10 prozent. Salzsäure gelöst und mit Äther mehrmals ausgeschüttelt. Die vereinigten Ätherlösungen wurden mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet, der Äther abdestilliert und die Fettsäuren im Vakuum mehrere Tage stehen gelassen. Es konnte so festgestellt werden, daß das Kaffeefett 96,46% Gesamtfettsäuren enthält.

[1]) Ztschr. Unters. Nahrgsmitt. usw. **99**, 2, S. 579; Analyst **23**, 313 (1898).

Die Jodzahl, aus der Hehnerzahl und der Jodzahl des Fettes berechnet, wurde nach der folgenden Gleichung:

$$86{,}75 : 96{,}95 = x : 100; \qquad x = 89{,}48$$

gefunden.

Der etwas tiefer gefundene Wert erklärt sich ohne weiteres durch die bekannte Bildung von Oxysäuren und eventuelles Vorhandensein von geringen Mengen Coffein.

Die Neutralisationszahl der Gesamtfettsäuren war 188,87. Das mittlere Molekulargewicht betrug demnach 287,09. Die Verseifungszahl[1]) war = 188,03. Daraus ergab sich das mittlere Molekulargewicht 298,41.

Die berechneten und gefundenen Werte stimmen auch hier sehr gut überein.

Die quantitative Trennung der Gesamtfettsäuren in flüssige und feste Fettsäuren wurde nach dem Verfahren von Heiduschka und Felser[2]) ausgeführt. Im Mittel betrug der Gehalt der Gesamtfettsäuren an flüssigen Fettsäuren 59,59%, an festen Fettsäuren 40,47%. Die Jodzahl der flüssigen Fettsäuren war im Mittel 148,20, die Jodzahl der festen Fettsäuren lag um 1, so daß also die Trennung in gesättigten und ungesättigten Fettsäuren praktisch quantitativ erfolgt war.

Die ungesättigten Fettsäuren wurden nach dem Verfahren von Tortelli und Ruggeri[3]) gewonnen. Aus 80 g Fett wurden etwa 50 g flüssige Fettsäuren erhalten und in diesen zunächst die Ölsäure als Bariumoleat nach Farnsteiner[4]) bestimmt.

Die Bariumseife wurde mit Salzsäure zerlegt, die Ölsäure mit Äther ausgezogen, nach wiederholter Reinigung und unter Berücksichtigung der Löslichkeit des Bariumoleates in dem Lösungsmittel (Benzolalkohol) wurde die Menge der flüssigen Fettsäuren zu 35,69% bestimmt. Die Jodzahl dieser Säuren betrug 91,45, woraus hervorgeht, daß sie noch geringe Mengen von Linolsäure enthielten, die sich auf 0,58% berechnen ließen, so daß der Gehalt an Ölsäure 35,12% betrug.

---

[1]) Vgl. Ztschr. d. Nahrgsmitt. usw. S. 172 (1905).

[2]) Ztschr. Unters. Nahrgsmitt. usw. 38, 259 (1919); Chem. Ztg. 21, 451 (1895); Felser, Diss. Würzburg 1918.

[3]) Lewkowitsch, Technologie u. Analyse der Fette, Öle u. Wachse S. 384 (1905).

[4]) Ztschr. Unters. Nahrgsmitt. usw. 2, 1 (1899).

Außerdem wurden die ungesättigten Fettsäuren nach dem Verfahren von Hazura[1]) untersucht, die sich auf die verschiedene Löslichkeit der Bromverbindungen gründet.

2,0522 g flüssige Fettsäure ergaben:

2,8154 g gefällte Tetrabromstearinsäure (Schmelzpunkt = 112,5°) = 1,3138 g Linolsäure = 64,02% Linolsäure.

Zu der gefundenen Menge Linolsäure kommen noch 0,58% Linolsäure hinzu, die mit der Ölsäure ausfielen.

Also sind 64,60% Linolsäure in den flüssigen Fettsäuren enthalten.

Die Ölsäure wurde in dieser Probe als Bariumoleat nach Farnsteiner[2]) bestimmt.

2,0429 g flüssige Fettsäuren ergaben:

2,7808 g gefällte Tetrabromstearinsäure (Schmp. = 113°) = 1,2989 g Linolsäure = 63,582% Linolsäure.

Die flüssigen Fettsäuren enthielten also 63,58% Linolsäure.

0,1925 g bromierte Säure verbrauchten 6,40 ccm n/20-KOH. Die Säurezahl betrug 93,28, was einem Molekulargewicht von 600,56 entspricht. Das theoretische Molekulargewicht der Tetrabromstearinsäure beträgt 600,00.

Das Filtrat[3]) von der Tetrabromstearinsäure wurde von Petroläther durch Destillation befreit, im Kohlensäurestrome von den letzten Resten getrennt. Der Rückstand wurde getrocknet und dann gewogen.

2,0429 g Dibromstearinsäure = 0,7482 g Ölsäure = 36,45% Ölsäure.

0,2220 g dieser bromierten Säure verbrauchten 9,95 ccm n/20-KOH, Säurezahl betrug also 125,74, das berechnete Molekulargewicht der Dibromstearinsäure 442,00, das gefundene Molekulargewicht 446,24. Nach Heiduschka und Lüft[4]) bleiben im Mittel 1,63% Linolsäure gelöst. Demnach erhöht sich der gefundene Gehalt an Linolsäure um 1,63% auf 65,21%, während statt 36,43% nur 34,80% Ölsäure zu setzen sind.

---

[1]) Monatsh. f. Chem. S. 147, 156, 260 (1887); S. 180, 190, 469, 944, 947 (1888); S. 190 (1889).

[2]) Ztschr. Unters. Nahrgsmitt. usw. 2, 1 (1899).

[3]) Vgl. Ann. Chem. 140, 56 (1866).

[4]) Arch. d. Pharm. 257, 55 (1919).

Auch das zu hohe Molekulargewicht der gefundenen Dibromstearinsäure beweist, daß Tetrabromstearinsäure gelöst blieb. Im Mittel wurden also nach den verschiedenen Methoden erhalten:

2,0522 g und 2,0429 g ungesättigte Fettsäuren,
0,7326 g = 35,12% und 0,7442 g = 34,80% Ölsäure,
1,3216 g = 64,98% „ 1,2989 g = 65,21% Linolsäure.

Das sind im Mittel für die flüssigen Fettsäuren 34,96% Ölsäure und 65,09% Linolsäure.

Die Berechnung des Gehaltes an Öl- und Linolsäure aus der inneren Jodzahl des Fettes ergab 63,82% Linolsäure und 36,18% Ölsäure. Die analytisch gefundenen Werte weichen von diesen berechneten nicht allzu sehr ab.

Da das Kaffeebohnenöl 96,95% Gesamtfettsäuren (Hehnerzahl) enthält, wovon 59,59% flüssige Fettsäuren sind, so ergibt sich für die Prozentgehalte des Fettes aus Öl- und Linolsäure:

37,60% Linolsäure,
20,20% Ölsäure.

Die Gesamtfettsäuren enthalten:

38,79% Linolsäure,
20,84% Ölsäure.
59,63% der Gesamtfettsäuren.

Die bei der Trennung nach Tortelli erhaltenen Bleiseifen der gesättigten Fettsäuren wurden mit Salzsäure zersetzt, die freien Fettsäuren mit Äther extrahiert, der Äther verdampft und getrocknet. Die weitere Trennung der gesättigten Fettsäuren nach Heinz[1]), wie sie vielfach durchgeführt wird, ließ sich im vorliegenden Fall nicht anwenden, hingegen konnte eine weitgehende Trennung erreicht werden mit Hilfe der Lithiumsalze.[2]) Zu diesem Zwecke wurden 7 g der gesättigten Fettsäuren in Alkohol gelöst und mit Lithiumacetat in 3 Fraktionen gefällt. Die verbleibende alkoholische Lösung wurde mit 10% Wasser versetzt und es entstanden erneut zwei Fällungen. Aus

[1]) Dies. Journ. [2] **66**, 1 (1855).

[2]) Vgl. auch Ztschr. Unters. Lebensmitt. **8**, 129 (1904); Ztschr. f. angew. Chem. **17**, 1484 (1904); Ztschr. f. öff. Chem. S. 368 (1904); Journ. russ. phys. Chem. Ges. **38**, 144 (1906); Ztschr. f. physiol. Chem. **44**, 302 (1910).

der Mutterlauge wurden die Fettsäuren nach dem Versetzen mit Salzsäure mittels Äther extrahiert. Die ersten 5 Fraktionen wurden nochmals aus Alkohol umkrystallisiert, die Fraktion VI zur Befreiung von den ungesättigten Säuren mit Bleiacetat in ätherischer Lösung gefällt. Die Schmelzpunkte der einzelnen 6 Fraktionen betrugen:

I. 63°, II. 58°, III. 50°, IV. 56°, V. 58°, VI. 59°.

Die Fraktion I wurde in Alkohol gelöst und in 3 Fraktionen mit Magnesiumacetat gefällt. In der Mutterlauge wurde die Fraktion II gelöst, gleichfalls mit Magnesiumacetat in 3 Teile zerlegt, worauf in der neuen Mutterlauge die Fraktion III gelöst und in zwei kleinere Unterfraktionen mit Magnesiumacetat gefällt wurde. Die resultierende Lösung wurde stark angesäuert und die Fettsäuren mit Äther extrahiert. Da das Gemisch nach dem Schmelzpunkt der Fraktion III auf einen Gehalt an Caprinsäure hinwies, wurde das Fettsäuregemisch durch fraktioniertes Lösen in 2 Teile zerlegt. Zur Untersuchung von IV wurde diese Fraktion gelöst, daraus 2 Fraktionen mit Magnesiumacetat gefällt, aus der restierenden Flüssigkeit der größte Teil des Alkohols verjagt und so fiel auch der Rest der Fettsäuren als Magnesiumsalz aus. Nach dem Schmelzpunkt zu urteilen, bestanden die Fraktionen V und VI im wesentlichen aus Palmitinsäure. V wurde nochmals mit Magnesiumacetat in 2 Teile zerlegt und VI umkrystallisiert.

Die erhaltenen Werte zeigten, daß eine ziemlich weitgehende Trennung stattfand. Auf Grund der Titrationswerte bestanden ein Teil der Fällungen aus Carnaubasäure, ein anderer Teil aus Palmitinsäure, dazwischen waren einige Fällungen als Gemisch beider anzusprechen. Außerdem waren noch zwei Fällungen, die einem Gemisch von Palmitinsäure mit Stearinsäure, und einem Gemisch von Palmitinsäure mit Caprinsäure entsprachen. Schon in der qualitativen Analyse wurde festgestellt, daß der Gehalt des Kaffeefettes an Caprinsäure und an Stearinsäure sehr niedrig ist. Infolgedessen konnten die nicht völlig getrennten Säuremengen in ihrer Zusammensetzung nach der Säurezahl und damit nach dem Molekulargewichte berechnet werden. Dies entsprach bei 6,3467 g fester Fettsäuren den folgenden Mengen an den einzelnen Säuren:

3,8170 g Palmitinsäure = 60,14 %,
2,3057 g Carnaubasäure = 36,33 %,
0,0539 g Caprinsäure = 0,85 %,
0,1707 g Stearinsäure = 2,68 %.

Da im Fett im Mittel 40,47 % feste Fettsäuren enthalten sind, setzen sich die Gesamtfettsäuren zusammen aus:

24,34 % Palmitinsäure, 14,70 % Carnaubasäure,
0,34 % Caprinsäure, 1,08 % Stearinsäure.

Das Kaffeebohnenöl selbst enthält demnach, da die Hehnerzahl 96,95 beträgt:

23,60 % Palmitinsäure, 14,25 % Carnaubasäure,
0,33 % Caprinsäure, 1,05 % Stearinsäure.

Die Resultate der vorstehenden Arbeit lassen sich demnach wie folgt zusammenfassen:

Der Gehalt des untersuchten Kaffeebohnenöles an den verschiedenen Fettsäuren betrug:

14,25 % Carnaubasäure, 23,60 % Palmitinsäure, 1,05 % Stearinsäure, 0,33 % Caprinsäure, 37,60 % Linolsäure, 20,20 % Ölsäure.

Mitteilung aus dem Chemisch-technischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu München

Über einige neue Acetylen-Quecksilber-Komplexsalze

Von **Erwin Ferber** und **Erwin Römer**

(Eingegangen am 2. Januar 1934)

Die Wirkungsweise gewisser Quecksilbersalze bei der Herstellung des Acetaldehyds aus Acetylen und Wasser hat schon wiederholt die chemische Forschung zu Arbeiten über den jener Synthese zugrunde liegenden Bildungs-Mechanismus angeregt.[1]) Eine Reihe von Forschern, so insbesondere K. A. Hofmann und H. Biltz, kamen auf Grund ihrer Arbeiten zu dem Ergebnis, daß die genannte Umsetzung über den Tri-chlormercuri-acetaldehyd verläuft, also sogleich zu einem kompliziert aufgebauten Produkt führt. Dahingegen haben insbesondere P. Biginelli und W. Manchot mit Mitarbeitern die Meinung vertreten, daß die intermediär auftretende Quecksilber-Acetylen-Verbindung lediglich eine komplexe Anlagerungsverbindung sei.

Mit der Arbeit W. Manchots schien die Frage endgültig zugunsten der Molekülverbindung gelöst, als durch eine größere

[1]) M. Kutscheroff, Ann. Chem. **417**, 97; Ber. **17**, 13 (1884); E. H. Keiser, Journ. Amer. chem. Soc. **15**, 537 (1893); K. A. Hofmann, Ber. **31**, 2213, 2783 (1898); **32**, 874 (1899); H. Erdmann u. P. Köthner, Ztschr. anorg. Chem. **18**, 54; H. Biltz u. O. Mumm, Ber. **37**, 4417 (1904); Ber. **38**, 133 (1905); W. Manchot u. J. Haas, Ann. Chem. **399**, 123, 129; H. Biltz u. K. Reinkober, Ann. Chem. **404**, 219; W. Manchot, Ann. Chem. **417**, 93; P. Biginelli, Ann. di chimica 1898, 16; Jahresber. Fortschr. Chem. 1898, 865; J. S. Strafford Brame Journ. chem. Soc. London **65**, 264; D. L. Chapman u. W. J. Jenkins, Chem. Zentralbl. **1920**, I, 153; **1921**, III, 608.

Arbeit von R. Vogt und J. R. Nieuwland[1]) neuerdings die Komplexauffassung W. Manchots in Frage gestellt wurde. Die genannten Forscher bringen komplizierte Umsetzungsformeln in Vorschlag, ohne aber ihrer Auffassung ein solides Fundament geben zu können.

Im Verlaufe einer Arbeit über die Herstellung des Äthylidendiacetats aus Eisessig und Acetylen in Gegenwart von Quecksilbersalzen gelang es uns[2]) nun, einige bisher unbekannte und wenig stabile Acetylen-Quecksilber-Verbindungen zu isolieren, die nach unserer Ansicht voll die Auffassung von W. Manchot bestätigen.

Bei der in die Großtechnik übergegangenen Äthylidendiacetat-Herstellung[3]) entstehen, wie bei der Acetaldehyd-Synthese aus Acetylen und Wasser, labile Quecksilberverbindungen, die unter den gegebenen Reaktionsbedingungen sehr rasch unter Bildung von Äthylidendiacetat zerfallen. Es ist äußerst schwierig, durch analytische Methoden einen Einblick in den Reaktionsmechanismus zu erlangen, da sich der Charakter des Quecksilbersulfat-Katalyten ständig ändert und es nicht möglich ist, einen reinen, einheitlichen Körper zu isolieren. Man konnte nun annehmen, daß bei der Äthylidendiacetat-Synthese die stets anwesende freie Schwefelsäure oder vielleicht sogar der Eisessig selbst die fraglichen Zwischenverbindungen zersetzt. Aus diesem Grunde wurden die weiteren Untersuchungen in einem neutralen Medium vorgenommen. Da nun laut D.R.P. 271381 (1912) fast alle Körper mit –COOH- oder OH-Gruppen sich an Acetylen anlagern und dabei Äthyliden-ester bzw. -äther bilden, so wurde an Stelle von Eisessig absoluter Alkohol angewandt. Der Reaktionsverlauf ist dann folgender:

$$CH : CH + 2\,C_2H_5 . OH \longrightarrow CH_3 . CH(OC_2H_5)_2 .$$

---

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **43**, 2071 (1921); Chem. Zentralbl. **1922**, I, 1067.

[2]) Vgl. Erwin Römer, Diss., München 1932: „Die Herstellung von Äthylidendiacetat und seine Spaltung in Essigsäureanhydrid und Acetaldehyd".

[3]) Vgl. u. a. D.R.P. 271381 (1912) der Chem. Fabrik Griesheim-Elektron.

Auch bei dieser Reaktion wird der Quecksilbersulfat-Katalysator ziemlich rasch grau unter Abspaltung von Schwefelsäure und metallischem Quecksilber, so daß es nicht möglich ist, einen reinen einheitlichen Körper zu isolieren.

Von allen Quecksilbersalzen ist das Quecksilbersulfat für die Äthylidendiacetat-Herstellung am geeignetsten, denn die Acetylen-Absorption verläuft hiermit schneller und mit besserer Ausbeute als mit allen anderen Quecksilbersalzen. Zum Studium von etwaigen Zwischenprodukten ist das Quecksilbersulfat jedoch eben seiner großen Aktivität wegen ungeeignet, da Bildung und Zerfall dieser Zwischenprodukte, wie sich zeigte, zu schnell aufeinander folgen.

Man kann nun für die Synthesen von Äthyliden-estern und -äthern auch andere leicht zugängliche Quecksilbersalze verwenden, jedoch verläuft hierbei die Absorption von Acetylen bedeutend langsamer. Der Umstand jedoch, daß diese Salze viel langsamer als das Quecksilbersulfat selbst reagieren, ließ voraussehen, daß die entstehenden etwaigen Zwischenkörper leichter abzufangen wären. Die einzige Quecksilberverbindung, die selbst bei längerer Einwirkung von Acetylen weiß bleibt, d. h. kein Quecksilbermetall spontan abspaltet, ist das Additionsprodukt von Acetylen an Sublimat. Dieser verhältnismäßig großen Reaktions-Trägheit des Mercurichlorids ist es zuzuschreiben, daß es möglich war, reine Zwischenkörper zu isolieren.

Alle von uns hergestellten Additionsverbindungen entwickeln beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure Acetylen in reichlichen Mengen, auch entstehen hierbei stets geringe Mengen von Acetaldehyd. Die Eigenschaft der Acetylenabspaltung ist gleich nach der Fällung dieser Körper beträchtlich, dagegen nimmt diese Fähigkeit nach dem Trocknen und Lagern bereits nach 48 Stunden stark ab, da sich das Acetylen langsam zu polymerisieren scheint.[1]) Auch H. Biltz[2]) hatte die Beobachtung gemacht, daß die Bildung von Acetylen bei der Zersetzung völlig hinter derjenigen von Acetaldehyd zurücktritt. Er erklärt das Auftreten von Acetylen allerdings damit,

[1]) Vgl. auch I. A. Nieuwland, Journ. Amer. chem. Soc. **1931**, 4197.
[2]) Ann. Chem. **404**, 219.

daß dem Stoffe ein wenig Mercuriacetylid anhaftet. Das nach W. Manchot[1]) in Gegenwart von Wasser hergestellte Additionsprodukt von Acetylen und Sublimat büßt ebenfalls schon nach 48 Stunden die Fähigkeit, mittels Salzsäure Acetylen abzuspalten, fast vollkommen ein.

Es ist uns nun gelungen, bei der Herstellung von Acetal aus Acetylen und absolutem Alkohol mittels Sublimats — also bei völliger Abwesenheit von Wasser — zwei intermediäre Anlagerungsverbindungen zu fassen. Die eine, der die Formel $C_2Hg, HgCl_2, HgCl$ (I) zukommt, fällt bei genügend langer Acetylen-Behandlung als amorpher, weißer Niederschlag aus. Eine zweite Verbindung bleibt im Alkohol gelöst und kann durch Behandlung dieser Lösung mit Wasser als weißer, krystalliner Körper abgeschieden werden. Nach der Analyse kommt diesem Körper die Konstitution $C_2H_2, HgCl_2, H_2O$ (II) zu. Beide Körper spalten beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure Acetylen in reichlicher Menge ab, woraus folgt, daß man echte Acetylen-Verbindungen vor sich hat.

Die Verbindung (I) entspricht der von W. Manchot[2]) aus einer wäßrigen Sublimat-Lösung mittels Acetylens, erhaltenen Additionsverbindung von der Zusammensetzung $C_2Hg, HgCl_2, HgCl, H_2O$ bis auf den Wassergehalt vollkommen. Da wir, infolge des Umstandes, daß wir in absolut wasserfreiem Medium arbeiteten, eine die Elemente des Wassers nicht enthaltende Komplexverbindung gewannen, so scheint uns damit der Beweis erbracht, daß, ganz entsprechend der Ansicht von W. Manchot, in seiner Verbindung die Elemente des Wassers in die Komplexverbindung tatsächlich als „Wasser" eingebaut sind. Die Trichlormercuri–Acetaldehyd-Formulierung anderer Forscher ist demnach irrig.

Die Verbindung (II) dagegen steht in Beziehung zu der von P. Biginelli[3]) bzw. von D. L. Chapman und W. J. Jenkins[4]) hergestellten krystallisierten Verbindung der Zusammensetzung $C_2H_2, HgCl_2$ (Schmp. 113°).

---

[1]) Ann. Chem. **399**, 151.
[2]) Ann. Chem. **399**, 151.
[3]) Chem. Zentralbl. **1898**, I, 926.
[4]) Chem. Zentralbl. **1920**, I, 153.

Unsere Verbindung (II) schmilzt bei 93—95°. Wenn man sie jedoch aus Benzol umkrystallisiert, so tritt das angelagerte Molekül Wasser aus dem Komplex aus, und man erhält die Verbindung von P. Biginelli, was aus der Erhöhung des Schmelzpunktes auf 113° hervorgeht.

Zu bemerken ist, daß man nach H. Biltz und O. Mumm[1]) aus alkohol. Sublimat-Lösung mittels Acetylens keine Verbindungen erhalten soll, weil die Ionisation des Sublimats in Alkohol so gering sei, daß es mit Acetylen nicht reagiert. Daß die Beobachtung irrig ist, zeigen unsere Resultate.

Es ist weiter gelungen, einen Körper zu fassen, der bei der Äthylidendiacetat-Herstellung aus Eisessig und Acetylen mittels Mercuriacetats als Zwischenverbindung auftritt. Diese Substanz hat die Zusammensetzung $2HgC_2, C_2H_2, H_2O$ (III). Sie ist ein weißer, höchst explosiver Körper, der beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure lebhaft Acetylen abspaltet. Durch 1-wöchiges Lagern verliert er seine explosive Eigenschaft fast vollkommen, beim Erhitzen verpufft er nur noch ganz harmlos. Ein Zeichen für seine Instabilität ist auch, daß die völlig trockne und analysenreine, weiße Substanz nach einiger Zeit allmählich grau wird und sich an der Glaswand des Substanz-Gläschens ein Quecksilber-Spiegel bildet.

Auch bei der Einwirkung von Acetylen auf Eisessig oder Alkohol entstehen demnach intermediäre Additonsverbindungen von Acetylen und Quecksilbersalz ähnlich wie bei der Acetaldehyd-Synthese. Trotz vieler Bemühungen ist es uns aber bisher nicht gelungen, Verbindungen zu erhalten, die in ihrem Komplex den Essigsäure- oder Alkohol-Rest enthalten. Der Nachweis solcher Verbindungen aber würde einen interessanten und folgenreichen Einblick in die Wirkungsweise des Quecksilber-Katalysators bei den in Frage stehenden Synthesen gestatten.

Beschreibung der Versuche

Die intermediären Additionsverbindungen von Sublimat und Acetylen bei der Acetal-Synthese

In 50 ccm absolutem Alkohol werden 25 g Sublimat gelöst. Von nicht Gelöstem wird abfiltriert und das Filtrat

[1]) Ber. 37, IV, 4423 (1904).

alsdann unter kräftigem Schütteln bei Zimmertemperatur mit trocknem Acetylen behandelt; dabei erwärmt sich das Gemisch. Die Absorption geht langsam unter Abspaltung von freier Salzsäure von statten. Zunächst bildet sich in der klaren Flüssigkeit eine starke Trübung, und schließlich setzt sich ein körnig-weißer Niederschlag ab. Nach 2tägiger Behandlung wird der abgesetzte weiße Körper abfiltriert und zur Entfernung von nicht umgesetztem Sublimat sorgfältig mit absolutem Alkohol gewaschen, dann an der Luft und schließlich noch über Phosphorpentoxyd getrocknet. Eine weitere Reinigung des Präparates ist nicht möglich, da es in allen üblichen Lösungsmitteln unlöslich ist. Der Körper (I) besitzt keinen Schmelzpunkt. Bei 230° zeigt er Zersetzung und bildet dabei ein Sublimat.

4,585 mg Subst.: 0,470 mg CO_2. — 4,785 mg Subst.: 2,950 mg AgCl. — 40,710 mg Subst.: 38,645 mg HgS.

$C_2Hg_3Cl_3$	Ber.	C 3,27	Hg	82,19	Cl	14,53
	Gef.	„ 2,80	„	81,83	„	15,25

Mit verdünnter Salzsäure erhitzt, spaltet der Körper Acetylen ab; auch Aldehyd kann nachgewiesen werden.

Die Substanz ist nicht explosiv, beim Erhitzen tritt Schwärzung ein. Mit Ammoniak benetzt, wird der Körper schwarz, was auf einwertiges Quecksilber hinweist; es sind jedoch auch noch weiße Teilchen vorhanden. Zur genauen Feststellung der Konstitution wäre es wünschenswert, das genaue Verhältnis von 1- zu 2wertigem Quecksilber zu ermitteln. Doch leider ist dies mit großen Schwierigkeiten verbunden, da ja bekanntlich Kalomel beim Erwärmen mit Salzsäure ziemlich rasch verändert wird.

Das von obigem Körper getrennte Filtrat, worin sich das gebildete Acetal befindet, liefert beim Abdunsten auf dem Uhrglas einen krystallinen Körper, der jedoch beim Trocknen rasch dunkel wird. Behandelt man aber das Filtrat mit kaltem Wasser, worin es ölig untersinkt, so scheidet sich nach kräftigem Schütteln bald ein weißer, krystalliner Körper aus; hierbei spaltet sich reichlich Acetaldehyd ab. Der Niederschlag (II) wird abfiltriert und mit kaltem Wasser bis zum Verschwinden der Aldehyd-Reaktion gewaschen und getrocknet. Prismatische Nadeln, farblos; Schmp. 93—95°.

4,330 mg Subst.: 1,205 mg CO_2, 0,405 mg H_2O. — 5,640 mg Subst.: 5,260 mg AgCl. — 32,195 mg Subst.: 23,620 mg HgS.

$C_2H_4HgCl_2O$	Ber. C	7,78	H	1,27	Hg	63,58	Cl 22,48
	Gef. „	7,59	„	1,05	„	63,25	„ 23,07

Mit verdünnter Salzsäure erwärmt, spaltet der Körper Acetylen ab, auch etwas Aldehyd wird frei. In verdünnter Salzsäure löst sich der Körper vollkommen, und mit Ammoniak übergossen bleibt er rein weiß; demnach enthält die Verbindung nur 2wertiges Quecksilber. Der Körper ist nicht explosiv. Die Krystalle lösen sich beim Kochen in Wasser und spalten hierbei Acetaldehyd ab; beim Erkalten krystallisiert der zum Teil zersetzte Körper wieder aus. Die Substanz ist löslich in Äther, Benzol, Chloroform, Wasser und Alkohol.

Die Additionsverbindung von Mercuriacetat und Acetylen bei der Äthylendiacetat-Synthese

Eine gesättigte und filtrierte Lösung von Mercuriacetat in Eisessig wird mit Acetylen behandelt. Der weiße abfiltrierte Niederschlag wird mit reinem Eisessig und dann mit trocknem Äther nachgewaschen und über Chlorcalcium und Ätznatron getrocknet. Die weiße trockne Substanz (III) explodiert beim Erwärmen heftig. Mit verdünnter Salzsäure entwickelt sie viel Acetylen und wird dabei unter Abscheidung von metallischem Quecksilber dunkelgrau. Mit Ammoniak übergossen, bleibt der Körper weiß, woraus folgt, daß nur 2wertiges Quecksilber in ihm enthalten ist.

3,480 mg Subst.: 1,820 mg CO_2, 0,515 mg H_2O. — 37,610 mg Subst.: 35,610 mg HgS.

$C_6H_4Hg_2O$	Ber. C	14,59	H	0,82	Hg	81,35
	Gef. „	14,26	„	1,65	„	81,62

Weiter ist zu bemerken, daß die Verbindung recht labil ist (vgl. den theoretischen Teil). Außerdem büßt der Körper bereits nach einer Woche seine Explosivität stark ein; beim Erwärmen findet nur noch ein schwaches Verpuffen statt. In den üblichen Lösungsmitteln ist die Substanz unlöslich.

Mitteilungen aus der Chemischen Abteilung des Deutschen Hygienischen Institutes, Prag

Chinolinderivate, XLV

Derivate der 2-Phenyl-4-chinolyl-β-aminoessigsäure

Von **Hanns John** und **Georg Behmel**

(Eingegangen am 9. Januar 1934)

In der Abhandlung „Chinolinderivate XLI“[1]) wurde über die Darstellung des Chlorides der in Frage stehenden Säure und über die Gewinnung einiger aus diesem leicht erhältlichen Verbindungen mitgeteilt.

Aus dem gleichen, dort angegebenen Grunde wurden weitere Derivate bereitet, von denen hierorts zunächst der n-Propyl-, der n-Butyl-, der i-Butyl-, der Phenylester, das Benzylamid, das p-Phenetidid, das α-Pyridinamid und das Piperidid der oben genannten Säure beschrieben sei.

Beschreibung der Versuche

2-Phenyl-4-chinolyl-β-aminoessigsäure-n-propylester

1,7 g 2-Phenyl-4-chinolyl-β-aminoessigsäurechlorid[2]) und 10 ccm n-Propylalkohol werden 4 Stdn. erhitzt, in Wasser gegossen, mit n-Soda neutralisiert, nach 24 Stdn. der Niederschlag gewaschen und im Vakuum getrocknet. Menge: 1,4 g. Schmelzpunkt 60—70°. Äther erhöht den Schmelzpunkt auf 90,5°. Aus 50prozent. Alkohol dünne Nadeln. Schmp. 91°.

0,0858 g Subst.: 6,7 ccm N (22°, 754 mm).

$C_{20}H_{20}O_2N_2$ Ber. N 8,75 Gef. N 8,71

Der Ester löst sich leicht in Methyl-, Äthylalkohol, Chloroform, Benzol und heißem Benzin, fast nicht in Wasser. — Das Chlorhydrat bildet dünne, rhombische Plättchen, die bei 180—182° schmelzen und sich bei Zimmertemperatur zu etwa 0,5% in Wasser lösen.

[1]) Dies. Journ. [2] **136**, 121 (1933).

[2]) H. John u. G. Behmel, dies. Journ., a. a. O.

2-Phenyl-4-chinolyl-β-aminoessigsäure-n-butylester

2 g 2-Phenyl-4-chinolyl-β-aminoessigsäure[1]) werden in 28 ccm n-Butylalkohol suspendiert, 3,6 ccm konz. Schwefelsäure (D. 1,84) zugefügt, 10 Stunden erhitzt, dann in Wasser gegossen, alkalisiert, mit etwa 150 ccm Äther extrahiert und in diesen Auszug Salzsäuregas eingeleitet. Der Niederschlag wird mit Äther gewaschen und im Vakuum über Kali getrocknet. Menge: 2,6 g. Diese Substanz wird in etwa 100 ccm Wasser gelöst, die Lösung filtriert, mit Ammoniak alkalisiert, die Fällung gewaschen und getrocknet. Menge: 1,6 g. Schmelzpunkt 65°. Äther erhöht auf 71°. 60prozent. Alkohol und Benzin liefern lange, weiße Nadeln. Schmp. 74,5°.

0,1149 g Subst.: 8,5 ccm N (21°, 752 mm).

$C_{21}H_{22}O_2N_2$ Ber. N 8,38 Gef. N 8,29

Der Ester zeigt die Löslichkeit des n-Propylesters. — Das Chlorhydrat bildet weiße, bei Zimmertemperatur in Wasser zu etwa 0,7% lösliche Nadeln vom Schmp. 181°.

2-Phenyl-4-chinolyl-β-aminoessigsäure-i-butylester

3 g Säure, 42 ccm i-Butylalkohol und 5,4 ccm konz. Schwefelsäure werden, wie vorstehend angegeben, erhitzt und der Versuch in gleicher Weise aufgearbeitet. Ergebnis: 2,4 g Substanz vom Schmelzpunkt 99—101°, die nach Umlösen aus Äther bei 104° schmilzt. Aus 60 ccm 50prozent. Alkohol haarförmige Krystalle. Schmp. 105°.

0,0858 g Subst.: 6,3 ccm N (20°, 757 mm).

$C_{21}H_{22}O_2N_2$ Ber. N 8,38 Gef. N 8,32

Der Ester zeigt die Löslichkeit der hier früher beschriebenen. — Das Chlorhydrat bildet weiße, prismatische Plättchen, welche nach Umlösen aus absolutem Alkohol bei 130° schmelzen und sich bei Zimmertemperatur zu etwa 1% in Wasser lösen.

2-Phenyl-4-chinolyl-β-aminoessigsäure-i-amylester

Aus 2 g Säure, 28 ccm i-Amylalkohol und 3,6 ccm konz. Schwefelsäure wie oben: 1,4 g Ester. Schmp. 71°. Äther erhöht den Schmelzpunkt auf 75°. Benzin liefert weiße Nadeln. Schmp. 76°.

[1]) H. John u. G. Behmel, dies. Journ. [2] 135, 215 (1932).

0,1091 g Subst.: 7,8 ccm N (23°, 754 mm).

$C_{22}H_{24}O_2N_2$ Ber. N 8,04 Gef. N 7,95

Die Substanz löst sich leicht in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. — Das bei 140° schmelzende Chlorhydrat löst sich bei Zimmertemperatur zu etwa 0,5% in Wasser.

2-Phenyl-4-chinolyl-β-aminoessigsäure-phenylester

2 g Säure, 1,5 g Phenol und 1,2 g Phosphoroxychlorid werden 5 Stunden auf 180° erwärmt. Nach dem Abkühlen wird der Kolbeninhalt mit n/2-Natronlauge bis zur Farblosigkeit des Filtrates und halogenfrei gewaschen und im Vakuum getrocknet. Menge: 0,9 g. Schmp. 105°. Äther erhöht den Schmelzpunkt auf 108°. 50 ccm 70prozent. Alkohol und Zusatz von 10 ccm Wasser liefern 0,7 g weiße Nadeln, die bei 108° schmelzen.

Durch Ansäuern der alkalischen Mutterlauge mit Essigsäure wird 1,0 g Säure zurückgewonnen.

0,0738 g Subst.: 5,2 ccm N (24°, 755 mm).

$C_{25}H_{18}O_2N_2$ Ber. N 7,90 Gef. N 7,81

Der Ester zeigt bis auf Äther, in dem er schwerer löslich ist, die Löslichkeit der vorstehend beschriebenen Verbindungen. — Das in kaltem Wasser schwer lösliche Chlorhydrat bildet große, weiße, prismatische, an den Enden abgestumpfte Nadeln vom Schmp. 232° (u. Zers.).

2-Phenyl-4-chinolyl-β-aminoessigsäure-benzylamid

2 g Säurechlorid, 5 ccm Benzol und 2 g frisch destilliertes Benzylamin werden 10 Stunden erhitzt, dann zur Trockne gebracht, mit n-Soda so lange verrieben, bis das Filtrat farblos ist, hierauf halogenfrei gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ergebnis: 1,2 g Substanz, die — nach Sintern bei 160° — bei 175° schmilzt. Aus 50 ccm 50prozent. Alkohol 1 g schwach gelb gefärbter, bei 182° schmelzender, rhomboedrischer Krystallplättchen. Nachfolgende 50 ccm 60prozent. Methylalkohol erhöhen den Schmelzpunkt auf 186—187°. Aus 25 ccm Toluol farblose, prismatische Krystalle. Schmp. 187°.

Aus der alkalischen Mutterlauge werden 0,3 g Säure zurückgewonnen.

0,1002 g Subst.: 10,3 ccm N (23°, 752 mm).

$C_{24}H_{21}ON_3$ Ber. N 11,44 Gef. N 11,39

Das Benzylamid löst sich leicht in Methyl-, Äthylalkohol, Chloroform und Aceton, in heißem Benzol, Toluol und Chlorbenzol, schwerer in heißem Benzin, fast nicht in Äther, Petroläther und Wasser. — Dieses Chinolinderivat löst sich ziemlich schwer in verdünnten, heißen Mineralsäuren. Beim Erkalten scheiden sich aus der salzsauren Lösung farblose, kleine Nadeln ab, aus der salpetersauren kommen dichte Büschel haarförmiger Nadeln, aus der schwefelsauren lange, dünne Nadeln.

2-Phenyl-4-chinolyl-β-aminoessigsäure-p-phenetidid

1,5 g Säurechlorid und 3 g p-Phenetidin in 10 ccm Benzol werden, wie bei der Darstellung des Benzylamids beschrieben, erwärmt und der Versuch in gleicher Weise aufgearbeitet. Ergebnis: 1,5 g eines Produktes, das nach Waschen mit wenig Äther bei 105° sintert und bei 120° schmilzt. Aus 90 ccm 80prozent. Alkohol 1,1 g Krystalle. Schmp. 126°. Nachfolgende Umkrystallisation aus 65 ccm Benzin ergibt 1 g weißer, prismatischer Nadeln. Schmp. 127°.

Durch Ansäuern der alkalischen Flüssigkeiten werden 0,2 g Säure zurückgewonnen.

0,1034 g Subst.: 9,7 ccm N (24°, 760 mm).

$C_{25}H_{24}O_2N_2$ Ber. N 10,55 Gef. N 10,47

Das p-Phenetidid löst sich leicht in Methyl-, Äthylalkohol, heißem Benzol, Toluol nnd Benzin, fast nicht in Äther und Wasser. — Die Verbindung löst sich schwer in heißen, verdünnten Mineralsäuren. Beim Erkalten scheiden sich aus der salzsauren Lösung kleine, prismatische Nadeln ab, aus der salpetersauren Lösung kommen kurze, aus der schwefelsauren an den Enden zugespitzte Nadeln.

2-Phenyl-4-chinolyl-β-aminoessigsäure-α-pyridinamid

Aus 1 g Säurechlorid und 1 g α-Aminopyridin in 10 ccm Benzol wie früher: 0,5 g eines Produktes, das, nach Sintern bei 210°, bei 218° schmilzt. Aus 40 ccm 70prozent. Alkohol schwach gefärbte Drusen kleiner Krystalle, die bei 216° sintern und bei 220° schmelzen. Nachfolgend aus 20 ccm Toluol farblose, oktaedrische Krystalle vom Schmp. 233°.

Aus den alkalischen Flüssigkeiten werden 0,4 g Säure zurückgewonnen.

0,0953 g Subst.: 13,2 ccm N (22°, 761 mm).

$C_{22}H_{18}ON_4$ Ber. N 15,81 Gef. N 15,63

Dieses Amid löst sich leicht in Methyl-, Äthylalkohol, schwerer in heißem Benzol, Toluol und Benzin, fast nicht in Äther und Wasser. — Die Base löst sich leicht in kalter, verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure, schwerer in verdünnter, heißer Salpetersäure, aus welcher beim Abkühlen kugelige Drusen sehr kleiner, weißer Nadeln kommen.

2-Phenyl-chinolyl-β-aminoessigsäure-piperidid

Aus 1 g Säurechlorid und 1 g Piperidin (Sdp. 106°) in 10 ccm Benzol wie oben: 0,7 g eines bei 180—185° schmelzenden Produktes. Aus 50 ccm 70prozent. Alkohol 0,6 g großer, rechteckiger Platten, die bei 187° sintern und bei 189° schmelzen. Nachfolgende 10 ccm Toluol liefern farblose, sechseckige Prismen. Schmp. 189—190°. Nochmals Toluol ergibt eine scharf bei 190° schmelzende Substanz gleicher Krystallform.

Aus den alkalischen Flüssigkeiten werden 0,2 g Säure zurückgewonnen.

0,1097 g Subst.: 11,7 ccm N (21°, 758 mm).

$C_{22}H_{23}ON_3$ Ber. N 12,17 Gef. N 12,05

Das Piperidid löst sich in Methyl-, Äthylalkohol, heißem Benzol, Toluol und Benzin, fast nicht in Äther und Wasser. — Dieses Chinolinderivat löst sich leicht in kalter, verdünnter Salzsäure, heißer, verdünnter Schwefelsäure, ziemlich schwer in heißer, verdünnter Salpetersäure. Beim Erkalten scheiden sich aus der salpetersauren Lösung dünne, zu fiederförmigen Büscheln vereinigte Nadeln ab, aus der schwefelsauren kommen lange, haarförmige, farblose Nadeln.

Berichtigung

In dem Aufsatz von K. v. Auwers u. K. Dietrich, dies. Journ. 139, S. 66, Zeile 7 von unten: statt „$CO.OC_6H_5$“ lies „$CO.OC_2H_5$“.